

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

SYNTHESE DES OPERATIONS D'ASSURANCE QUALITE DES SPECTROMETRES DE MASSE POUR AEROSOLS DU PROGRAMME CARA

Retour d'expérience sur les opérations de
maintenance et d'étalonnages des Q-ACSM

Hasna Chebaicheb (Ineris)

Vérifié par Olivier Favez

Approuvé par Caroline Marchand

SYNTHESE

Cette note technique présente une synthèse des différentes opérations d'assurance qualité réalisées sur les *Aerosol Chemical Speciation Monitors* (ACSMs) depuis leur installation au sein du [programme CARA](#) du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air. Il inclut notamment un tour d'horizon des différentes interventions techniques effectuées sur ces ACSMs ainsi que des étalonnages réalisés. Ce travail de synthèse permet également de documenter l'évolution temporelle des paramètres d'étalonnage ainsi que des artefacts de mesure pour chaque instrument, et de dresser un retour d'expérience aussi exhaustif que possible à l'échelle de l'ensemble du parc instrumental du programme CARA.

ABSTRACT

This technical note provides a summary of the various quality assurance operations achieved on the Aerosol Chemical Speciation Monitors (ACSMs) since their implementation within the ([CARA program](#)) of the national air quality monitoring system. It includes an overview of the different technical interventions performed on these ACSMs as well as the calibrations carried out. This synthesis also documents each instrument's temporal evolution of calibration parameters and measurement artifacts. It offers as comprehensive feedback as possible across the entire instrument fleet of the CARA program.

1. INTRODUCTION

A partir de 2014, le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air s'est équipé d'un nombre croissant d'Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) pour mesurer la composition chimique des particules fines en temps quasi-réel dans le cadre du programme CARA (Favez et al., 2021). Le LCSQA-Ineris est chargé d'accompagner les Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) dans la mise en œuvre de ces instruments, leur installation, leur étalonnage. Cet accompagnement inclut la rédaction et la diffusion de guides méthodologiques ainsi que des sessions de formations techniques et de traitement des données.

Par ailleurs, l'Ineris assure la coordination du centre d'expertise européen pour la mesure automatique de la composition chimique des aérosols (ACMCC, <https://acmcc.aeris-data.fr/>), en partenariat avec le CEA et le CNRS.

Aujourd'hui, le réseau est composé de 16 ACSM répartis entre 7 AASQA (i.e., Airparif, Air Breizh, Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, Atmo Grand-Est, Atmo Hauts-de-France, Atmo Nouvelle Aquitaine, et Atmo Sud) ainsi que 2 entités de recherche (IMT NE et LSCE-Ineris). 15 ACSM sont de type quadrupôle (Q-ACSM) pour 1 seul instrument équipé d'un spectromètre de masse à temps de vol (ToF-ACSM), à Marseille. Ces analyseurs font notamment l'objet d'étalonnages annuels, soit sur site, soit lors d'exercices de comparaisons inter-laboratoires (CIL) organisés par le LCSQA dans les locaux de l'ACMCC (SIRTA-LSCE, sur le plateau de Saclay, Essonne).

La société Addair, distributeur des ACSMs pour le compte du constructeur Aerodyne Res. Inc., accompagne également la mise en œuvre de ces instruments au sein du dispositif national depuis le début de leur déploiement, assurant notamment la formation des personnels en charge du suivi métrologique en AASQA ainsi que les différentes interventions techniques en cas de problèmes instrumentaux ou de pannes. Depuis 2018, Addair intervient également dans la réalisation d'étalonnages. Ces étalonnages sont réalisés soit en réponse à une intervention technique nécessitant la détermination de nouveaux paramètres d'étalonnage, soit pour réaliser des étalonnages de routine.

Le LCSQA a établi un cahier des charges pour l'étalonnage du Q-ACSM, définissant les protocoles à suivre, les exigences relatives au banc d'étalonnage et les critères de validation de l'étalonnage (Amodeo, 2021). Dans ce contexte, le présent document a pour but d'évaluer les différents instruments et les étalonnages effectués depuis leur réception ainsi que la qualité des données produites, afin d'optimiser les procédures d'assurance qualité à mettre en œuvre à l'échelle nationale. Il est ainsi le fruit de travaux précédemment reportés dans différents rapports LCSQA ainsi que d'une vingtaine de rapports individuels d'étalonnage.

2. BREVE DESCRIPTION DU Q-ACSM

Le Q-ACSM est développé par Aerodyne Research Inc (USA) et suit le principe de fonctionnement de l'Aerosol Mass Spectrometer (AMS), basé sur la spectrométrie de masse, et caractérisé par une vaporisation thermique (à 600°C), suivie d'une ionisation par impact électronique (à 70 eV). Il permet de mesurer en continu et en temps réel les principales espèces chimiques non réfractaires de l'aérosol fin, telles que le nitrate, le sulfate, l'ammonium, le chlorure et la matière organique, avec une haute résolution temporelle (~30 minutes). Le principe détaillé de l'instrument est décrit dans Ng et al. (2011) et dans d'autres documents LCSQA (e.g., Amodeo, 2021, 2018).

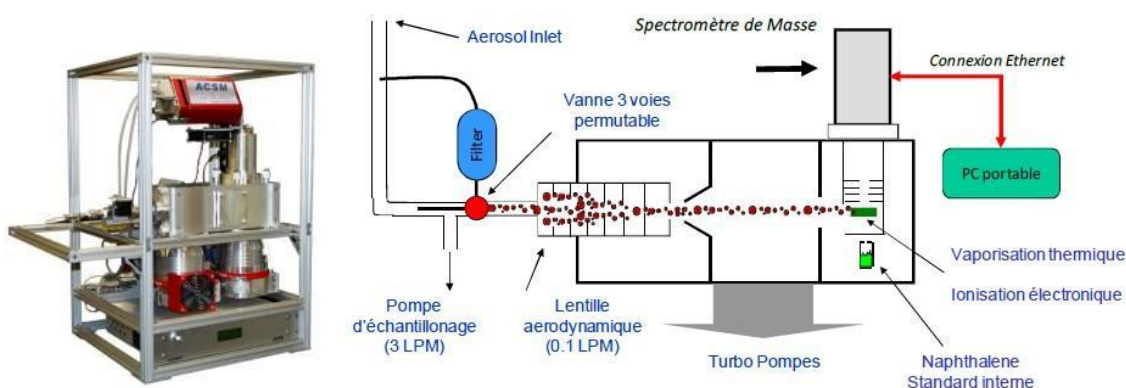


FIGURE 1 : ILLUSTRATION A GAUCHE ET SCHEMA DE FONCTIONNEMENT A DROITE DU Q-ACSM

3. BILAN DES OPERATIONS DE MAINTENANCE

Le parc d'ACSMs du programme CARA a subi différentes pannes ou soucis instrumentaux nécessitant une intervention technique, généralement réalisée par Addair. Le tableau 1 présente une synthèse des opérations de maintenance réalisées en AASQA jusqu'à début janvier 2024.

Les maintenances les plus fréquentes concernent le changement des filaments, qui peuvent subir des casses physiques car ils sont sensibles, notamment en cas de coupures de courant intempestives. On constate des durées de vie généralement comprises entre 2 et 4 ans pour un jeu de 2 filaments. Néanmoins, le passage de l'un à l'autre de ces filaments (lorsque le premier casse, le deuxième prend le relais) nécessite un étalonnage des nouveaux paramètres d'ionisation. Cette maintenance implique donc quasiment à elle seule une fréquence de calibration annuelle pour ces paramètres.

Il est à noter que des premiers tests ont été réalisés avec Addair afin de vérifier la stabilité dans le temps des paramètres d'étalonnage mesurés pour le deuxième filament juste après le changement de jeu (i.e., en même temps que le premier filament). Les résultats de ces tests semblent prometteurs mais demandent à être poursuivis. Ce type de calibration nécessite néanmoins une immobilisation de l'instrument d'environ un mois, afin de laisser une période de stabilisation d'une dizaine de jours à chacun des nouveaux filaments avant leur calibration.

TABLEAU 1 : PANNES ET MAINTENANCES

Panne technique	Occurrence	AASQA
Casse physique des filaments et leur remplacement	3 (2016, 2020, 2020 (filament 2)) 1 (2021) => 40 mois 1 (2018) 2 (2019 et 2022) 2 (2018 et 2022) 1(2023) 2 (2018 et 2021) 2 (2017, 2020 et 2022) 1 (2023) 3 (2016, 2018 et 2021) 1 (01/2023 à son arrivée)	Atmo GE (ACSM n°176) Atmo GE (ACSM n°225) Atmo NA (ACSM n°202) Atmo NA (ACSM n°200) AirParif (ACSM n°204) AirParif (ACSM n°227) Atmo HdF (ACSM n°201) Atmo AuRa (ACSM n°173) Atmo AuRa (ACSM n°233) SIRTA (ACSM n°113) Atmo Normandie (ACSM n°140)
Remplacement de servomoteur de la vanne 3 voies air ambient/air filtré	1 (2017) 1 (2021) 1 (2023) 5 (3 en 2015, 1 en 2017, 1 en 2022) 1 (2021)	Atmo GE (ACSM n°176) Atmo NA (ACSM n°200) Air Breizh (ACSM n°226) Atmo AuRa (ACSM n°173) Atmo HdF (ACSM n°201)
Changement de la pompe primaire à membrane	1 (2017) (changement pompe) 3 (2019, 2020, 2022) (changement kit pompe*) 3 (2020, 2022, 2024) (changement kit pompe*) 1 (2020) (remplacement pompe primaire) 1 (2023) (changement pompe et remplacement du kit de pompe) 1 (2023) (remplacement du kit de pompe) 1 (2024) (kit pompe puis changement complet) 1 (2023) (remplacement du kit de pompe) 1(2018) (changement pompe primaire) et (2019,2020,2022,2024) (changement kit pompe) 1(2023) (changement kit pompe)	Atmo GE (ACSM n°176) Atmo GE (ACSM n°176) Atmo GE (ACSM n°225) Atmo AuRa (ACSM n°173) Atmo NA (ACSM n°202) Atmo Occitanie (ACSM n°234) Atmo Normandie (ACSM n°290) Atmo HdF (ACSM n°201) AirParif (ACSM n°204) AirParif (ACSM n°227)
Changement de la pompe échantillonnage	2 (2017, 2020) 2 (2017 et 2022) 1 (2021) (changement pompe) 1 (2023) 1 (2024) 2 (2018,2023) (changement pompe) 1(2024) (changement pompe) 1 (2022) (changement pompe)	Atmo GE (ACSM n°176) Atmo AuRa (ACSM n°173) Atmo NA (ACSM n°202) Air Breizh (ACSM n°226) Atmo HdF (ACSM n°201) AirParif (ACSM n°204) AirParif (ACSM n°227) Atmo GE (ACSM n°225)
Changement turbopompe	1 (2023)	SIRTA (ACSM n°113)
Changement de détecteur	1 (2019) 1 (2020) 1 (2018) 1 (2023) 1(2024) 1(2024)	Atmo NA (ACSM n°200) Atmo NA (ACSM n°202) Atmo HdF (ACSM n°201) Atmo AuRa (ACSM n°233) AirParif (ACSM n°204) Air Breizh (ACSM n°226)

Remplacement du système de lentilles aérodynamiques	1 (2019)	Atmo GE (ACSM n°176)
Changement du vaporiseur	1 (2019)	Atmo GE (ACSM n°225)
Réparation bloc électronique	1 (2015) 1 (2015 et 2019) 1 (2021) 1 (2021) 1 (2020) 1(2018)	Atmo GE (ACSM n°176) Atmo AuRa (ACSM n°173) Atmo NA (ACSM n°200) Atmo NA (ACSM n°202) AirParif (ACSM n°204) SIRTA (ACSM n°113)
Perte de communication entre le Prisma et le PC d'acquisitions	1 (2020)	Atmo GE (ACSM n°176)
Changement de l'alimentation du Prisma	1 (2022)	AirParif (ACSM n°227)
Changement ventilateur interne Prisma	1 (2021, à vérifier) 1 (2019)	SIRTA (ACSM n°113) Atmo AuRa (ACSM n°173)
Plantages Prisma (peut-être dû à un problème au niveau de l'onduleur)	Plusieurs fois dès son arrivée en 2023 jusqu'à maintenant	Atmo Normandie (ACSM n°290)
Changement d'ordinateur de l'ACSM	1 (2022) (écran HS) 1(2018) (PC HS) 1(2021) (PC défectueux : reboot réguliers et stoppage des mesures) 1 (pour essayer de résoudre les plantages du Prisma et avoir un PC fixe plutôt que portable) 1 (2022, mis à jour) 1 (2021) (Remplacement PC + écran tactile) 1 (2017) (remplacement PC (PC fixe plus robuste))	AirParif (ACSM n°227) AirParif (ACSM n°204) Atmo NA (ACSM n°202) Atmo GE (ACSM n°176) SIRTA (ACSM n°113) Atmo AuRa (ACSM n°173) Atmo HdF (ACSM n°201)
Changement fusible vanne échantillonnage	1 (2021) 1 (2019)	Atmo GE (ACSM n°176) Atmo GE (ACSM n°225)
Problème filament (filament fonctionnel mais filament 1 en contact avec cathode)	1 (2022)	Atmo GE (ACSM n°225)
Changement vanne échantillonnage	1 (2019) 1 (2023)	Atmo GE (ACSM n°176) Atmo GE (ACSM n°225)
Changement moteur de la vanne d'entrée	1 (2023 à son arrivée)	Atmo Normandie (ACSM n°290)
Réparation thermocouple	1 (2017)	Atmo GE (ACSM n°176)

*Maintenances préventives pour Atmo GE et pas suite à un problème technique

Le tableau 2 présente les principales anomalies de fonctionnement constatées ces dernières années. Elles concernent notamment la qualité de la mesure de l'ammonium, avec des pics intempestifs ou des signaux bruités (qui peuvent également être accompagnés de quelques pics de composés organiques). Dans la majorité des cas, ce problème est lié à des microfuites ou au relargage de bulles d'air au niveau des joints toriques entre les différentes composantes de l'instrument (e.g. 3 joints dans le bloc d'ionisation/vaporisation, joints de la jonction des turbopompes avec le châssis, joints à l'entrée de la chambre d'ionisation au niveau des plaques pour l'alignement du faisceau, ...) ou des raccords mal serrés (Inlet, vanne 3 voies, ...). Ce type de souci ne peut être résolu que par des investigations minutieuses, généralement associées à de longues périodes d'immobilisation de l'analyseur (jusqu'à 5 mois).

Une autre anomalie de fonctionnement constatée sur différents ACSMs du programme CARA concerne la correction de l'efficacité relative de transmission (RIT), en particulier pour les instruments les plus récents (i.e., réceptionnés à partir de 2022). Ce problème, lié à une perte du signal de naphthalène (utilisé comme étalon interne pour déterminer la courbe de correction de RIT), a été en grande partie résolu par le remplacement de l'orifice critique de la source de naphthalène avec un diamètre plus grand.

TABLEAU 2 : PRINCIPALES ANOMALIES CONSTATEES

Anomalie	Solution	AASQA
Présence des pics intempestifs + et - de NH₄	Les m/z associés au NH ₄ sont 15, 16 et 17 (donc interférence avec signal air & eau) Possibilité d'une μ-fuite dans l'instrument => nécessité de toujours vérifier les différentes parties de l'ACSM (la vanne, le raccord Swagelok, la férule, la tête de prélèvement, les jointes toriques, l'ensemble des pièces de la chambre d'ionisation ...)	Air Breizh (ACSM n°226) AirParif (ACSM n°227)
Signal NH₄ très bruité	Possibilité d'une contamination par l'O ₂ (un signal plus élevé à m/z 16 par rapport à m/z 17 et 18) => essayer de cuir le vaporisateur (ou le changer dans le cas échéant), changer la table de fragmentation de m/z 16 ...	Atmo AuRA (ACSM n°233)
Problème de signal RIT	Remplacement de l'orifice de la source d'émission de naphthalène par un diamètre plus grand	AirParif (ACSM n°227) Air Breizh (ACSM n°226) Atmo Occitanie (ACSM n°234)

4. RAPPEL DES ETAPES DU PROCESSUS D'ETALONNAGE

Avant l'étalonnage, une vérification de différents paramètres instrumentaux est effectuée pour garantir la validité de l'étalonnage.

4.1 Vérifications à effectuer en amont de l'étalonnage

4.1.1 Vérification des CPC et DMA du banc d'étalonnage

Le bon fonctionnement des instruments utilisés au sein du banc d'étalonnage (CPC et DMA) doit être vérifié au regard des recommandations de la norme ISO 15900. Cela permet de valider le système d'étalonnage qui nécessite la sélection (DMA) puis le comptage (CPC) des particules de diamètre de 300nm.

4.1.2 Tests de fuite du dispositif d'étalonnage

Des tests de fuite sont classiquement réalisés en plaçant un filtre total (HEPA) à différents endroits du dispositif (entrée du CPC, entrée du DMA, montage complet).

Cette vérification permet non seulement de confirmer l'étanchéité du banc d'étalonnage (une fois remonté sur site) mais aussi, dans certains cas, de détecter des fuites dans la ligne de prélèvement juste en amont de l'orifice critique à l'entrée de l'instrument.

4.1.3 Vérification des paramètres techniques de l'ACSM

- Vérification de tous les paramètres techniques (température du vaporiseur, tension de détecteur, courant d'émission de filament, ...) qui assurent le bon fonctionnement de l'ACSM.
- Vérification de la calibration en masse (m/z) de l'instrument. Cette opération consiste à vérifier que les signaux des principaux de l'air (m/z 28) et du naphthalène (m/z 128) sont bien centrés autour de leur valeur théorique. Dans le cas contraire, il convient de procéder à un ajustement de l'offset et/ou de la pente des courbes de calibrations proposées par l'analyste.

D'une manière générale, cette étape est passée avec succès. A noter néanmoins quelques soucis observés, en particulier :

- Un faible ajustement de l'offset a été appliqué pour améliorer le calibrage en masse du signal de l'air (cas de l'ACSM Rennes, Calais, Reims, Strasbourg, Paris les Halles).
- Un faible ajustement de la pente a été appliqué pour améliorer le calibrage en masse du signal du naphthalène (cas de l'ACSM Lyon).
- L'absence du signal de naphthalène qui a nécessité la modification des paramètres initiaux (cas de l'ACSM de BPEST (signal faible), Poitiers (pas de signal, en cas d'intervention sur l'instrument nécessitant de casser le vide, Addair recommande fortement de vérifier le niveau de naphthalène dans le réceptacle situé dans la chambre à vide près de la source d'ionisation/vaporisation)).

Cette vérification est très importante ; l'ACSM de BPEst présentait un faible signal de naphthalène, qui a également été détecté lors du post-traitement des données, ce qui démontre l'importance du contrôle de ces paramètres, qui influencent par la suite la qualité des données produites.

4.1.4 Optimisation du signal d'Airbeam à une valeur de 10^{-7}

Cette optimisation se fait par l'ajustement des tensions « Heater Bias » et « SEM », à l'aide de la procédure du tuning. D'une manière générale, seuls de légers ajustements s'avèrent nécessaires lorsque cette opération est réalisée régulièrement. Cependant, ces paramètres de tuning peuvent se montrer très instables dans quelques cas, en particulier dans les premiers jours suivant un rallumage complet l'instrument. Dans ce dernier cas, il convient de laisser une période de stabilisation de 2-3 jours (a minima), en mode mesure, avant de procéder aux ajustements des paramètres et/ou d'autres procédures de calibration.

4.1.5 Vérification des débits

Les débits suivants sont à vérifier :

- Débit du CPC : dans la plupart des cas, ce débit est très proche de la valeur théorique et aucun ajustement n'est appliqué. Si un écart est constaté (>5%), il faudrait donc l'étalonner. Un écart de débit peut être lié à un encrassement de l'orifice critique ou à une défaillance de la pompe (Ustache, 2021).
- Débits des ACSM (une moyenne de 10 mesures entre air ambiant et air filtré pour chaque triplicat, 6 triplicats), dont la vérification du débit moyen d'échantillonnage de l'ACSM (P_{inlet}) qui doit être égale à $0,08 \pm 0,015$ L/min ou $1,3 \pm 0,2$ Torr.

4.2 Protocole d'étalonnage

L'étalonnage des ACSMs consiste à déterminer l'efficacité d'ionisation du nitrate (IE_{NO_3}) et les efficacités d'ionisation relatives (RIE) de l'ammonium et du sulfate. Le protocole expérimental d'étalonnage complet est détaillé dans le guide méthodologique LCSQA et le cahier des charges LCSQA des étalonnages des ACSMs (Amodeo, 2021, 2018) associé, et est présenté dans la figure 2. Brièvement, ce dispositif expérimental est composé des éléments suivants :

- Nébuliseur : générateur d'aérosol de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium avec une concentration de 5 mM/L (pour limiter la production des particules multichargées) ;
- Sécheur à la sortie du nébuliseur pour contrôler l'humidité relative, qui doit être comprise entre 20 et 40 % ;
- DMA (Differential Mobility Analyzer) : sélection des particules de 300 nm ; le débit à l'entrée du DMA soit le débit de CPC + 0.08 L/min ;
- Boucle de dilution et tube de mélange : pour modifier les niveaux de concentrations d'aérosol pendant l'étalonnage. Le tube de mélange permet d'homogénéiser le flux des particules. Ce système a pour objectif de maintenir un niveau stable et constant des concentrations des particules ;

- CPC (Condensation Particle Counter) : permet la mesure des concentrations en nombre des particules (de 300 nm) pendant l'étalonnage.

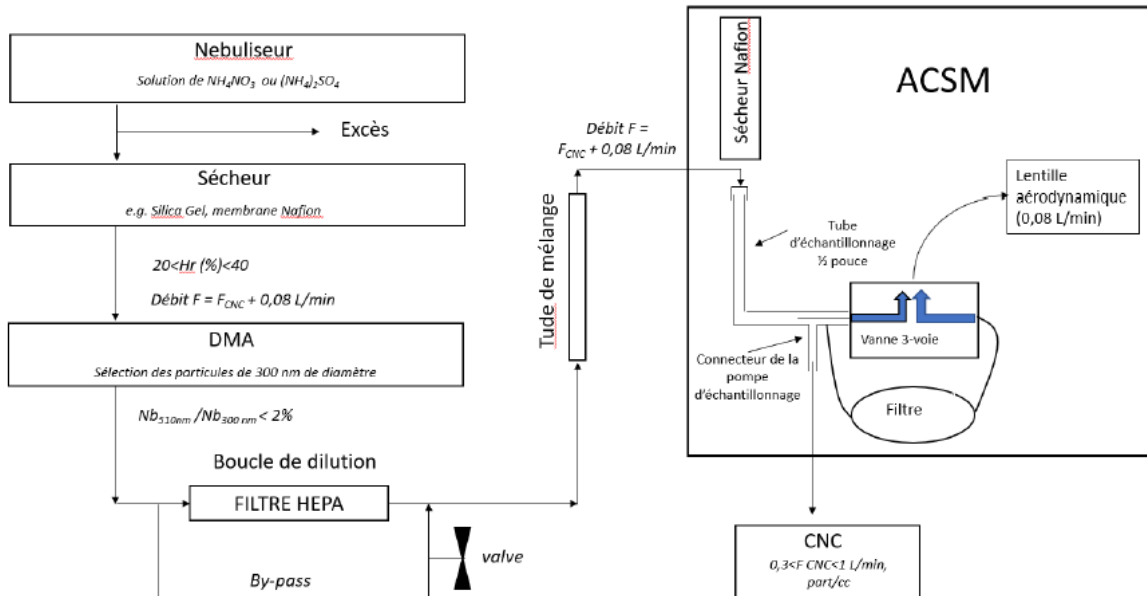


FIGURE 2 : LES DIFFERENTES PARTIES DU DISPOSITIF D'ETALONNAGE (CLASSIQUE) DE L'ACSM.

NB : Lorsque les étalonnages sont réalisés à l'ACMCC, ce dispositif est complété par un CPMA (entre le DMA et la boucle de dilution) permettant d'éliminer les particules doublement - chargées potentiellement générées par le nébuliseur.

L'étalonnage est effectué sur 7 points de mesure (y compris le zéro), chaque point étant une moyenne de 5 à 10 cycles air ambiant/filtre. Toutefois, il est recommandé que chacun des points indiquant les niveaux de concentration réalisés corresponde à la moyenne de la période d'acquisition de **10 minutes** de ce point (correspondant à **~10 cycles**). Le mode "Full Scan" a été appliqué depuis 2017.

4.3 Le choix des paramètres IE et RIE

Après la réalisation de l'étalonnage, il faut valider les résultats obtenus. Ce choix repose sur deux méthodes principales :

- Méthode expérimentale : Où les paramètres d'étalonnage sont déterminés à l'aide de la procédure disponible via le logiciel ACSM Local. Cette méthode repose sur le moyennage d'une dizaine de scans (ou mesures élémentaires) pour déterminer un (seul) point de mesure à une concentration donnée. Les points sont validés tant que le coefficient de variation du CPC est inférieur à 10 % (Amodeo, 2021).
- Méthode théorique : qui prend en compte l'ensemble des mesures ACSM élémentaires lors de l'étalonnage pour appliquer les équations ci-dessous pour le calcul des RIE de NH₄ et SO₄ :

$$\text{NH}_4 \text{ from NO}_3 / \text{M}_{\text{NH}_4} = \text{RIE NH}_4 \times (\text{NO}_3 / \text{M}_{\text{NO}_3}) / \text{RIE NO}_3$$

$$2.\text{SO}_4 / \text{M}_{\text{SO}_4} = \text{RIE SO}_4 \times (\text{NH}_4 \text{ from SO}_4 / \text{M}_{\text{NH}_4}) / \text{RIE NH}_4$$

Le tableau 3 montre les différences en % entre les valeurs mesurées et calculées du RIE de NH₄ et SO₄.

TABLEAU 3 : SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS ETALONNAGES EFFECTUÉS PAR ADDAIR

N°	Différence entre les deux approches		Nombre de paliers et de cycles effectués		Choix effectué	Comment (RIE Org)
	RIE NH ₄	RIE SO ₄	RIE NH ₄	RIE SO ₄		
1	3,5 %	8,7 %	6 paliers, 1 avec 5 cycle	6 paliers, 2 avec 5 et 6 cycles	Les valeurs expérimentales	1.4
2	4,9%	2,6%	6 paliers, 2 avec 5 cycles et 1 avec 6	6 paliers, tous en 8 cycles	Les valeurs expérimentales	1.4
3	4,2%	20,3%	6 paliers, 3 avec 6 cycles	7 paliers, 2 avec 5 et 6 cycles (de 310 à 1086 P/cm ³)	Les valeurs expérimentales	1.4
4	1,82%	17,6%	6 paliers, avec des cycles >7, P/cm ³ pas dans l'ordre	6 paliers, 2 avec 6 cycles, (de 407 à 1085 P/cm ³), pas dans l'ordre	Les valeurs calculées (Rennes, NH ₄ bruité)	1.4
5	3,3%	10%	7 paliers, avec des cycles >7	7 paliers, 3 en 6 cycles (de 338 à 1021 P/cm ³)	Les valeurs expérimentales	1.4
6	3,4%	48%	9 paliers, tous > 8 cycles, pas dans l'ordre	7 paliers, tous > 7 cycles, (de 223 à 773 P/cm ³), pas dans l'ordre	Les valeurs calculées (Reims, R2 de 0,987 (SO4) et 0,989 (NO3))	1.4
7	1,1%	16%	7 paliers, 3 en 6 cycles, pas dans l'ordre	6 paliers, 2 en 6 cycles, pas dans l'ordre	Les valeurs expérimentales	1.4
8	1,3%	18%	7 paliers, 2 en 6 cycles, (de 90,9 à 673 P/cm ³)	7 paliers, 5 en 7 cycles, (de 281 à 931 P/cm ³)	Les valeurs expérimentales	1.4
9	1,17%	12,5%	7 paliers, 3 en 5 et 1 en 6 cycles, pas dans l'ordre, (de 234 à 922 P/cm ³)	7 paliers, 2 en 5 et 3 en 6 cycles, de 183 à 1019 P/cm ³)	Les valeurs expérimentales	1.6 (ACSM AirParif Les Halles, 71% Org)
10	2,9%	11,2%	6 paliers, 2 en 5 et 1 en 6 cycles, pas dans l'ordre, (de 405 à 1490 P/cm ³)	7 paliers, 2 en 5 et 3 en 6 cycles, pas dans l'ordre, (de 285 à 1119 P/cm ³)	Les valeurs expérimentales	2.1 (ACSM AirParif BPEst, typologie du site)
11	0.15%	6%			Les valeurs expérimentales	1.4

En général, l'écart entre les deux méthodes est inférieur à 5 %, notamment pour le RIE NH₄. Néanmoins, le pourcentage de différence est très élevé dans le cas du RIE SO₄, où l'on observe également une différence dans le nombre de paliers et les cycles considérés (en général plus réduits). Ces différences observées entre les deux méthodes soulèvent des questions quant à la pertinence des étalonnages effectués, même si, dans la plupart des cas, ce sont les valeurs expérimentales qui sont choisies. Ce choix est basé sur la vérification de la neutralisation chimique des espèces et sur la cohérence avec les autres mesures de PM colocalisées.

Cette vérification de la balance ionique se fait par examen de la valeur de la pente de NH₄ mesuré vs NH₄ prédit, qui doit être proche de 1 ± 10 %. La vérification de la fermeture chimique se fait en comparant les PM₁ reconstitués (NR-PM₁ + eBC) avec les PM₁ ou PM_{2,5} mesurés par FIDAS ou autre.

5. SUIVI DANS LE TEMPS DES PARAMETRES IE/RIE

Compte-tenu de la complexité (et du coût) de l'étalonnage des constantes d'efficacité d'ionisation, ainsi que de l'incertitude relativement élevée de la méthode de calibration elle-même (de l'ordre de 10%, quand tout va bien), il est particulièrement difficile - mais d'autant plus nécessaire - de pouvoir statuer sur la stabilité attendue de ces paramètres dans le temps. L'ensemble des informations recueillies pour les différents ACSM du programme CARA au cours de ces dernières années permet néanmoins d'apporter de précieuses informations sur ce point.

A titre d'exemple, le tableau 4 et la figure 3 présentent l'évolution des paramètres d'étalonnage (RF NO₃, RIE NH₄ et RIE SO₄) suite aux différentes calibrations effectuées sur l'ACSM n°113 du SIRTA (les figures correspondantes aux autres ACSMs du programme CARA sont disponibles en annexe).

TABLEAU 4 : DONNEES DES ETALONNAGES EFFECTUES SUR L'ACSM N°113 DU SIRTA

Date	RF	Diff(%)	RIE NH ₄	Diff(%)	RIE SO ₄	Diff(%)	Mode	AB	RF/AB
12/11/2013	3.77E-11		5.95		0.71		JS	1E-07	3.79E-04
07/10/2014	4.22E-11	11.94	5.25	11.76	0.34	52.11	JS	1E-07	4.06E-04
29/10/2015	3.55E-11	15.88	4.93	6.10	0.53	55.88	JS	9.8E-08	3.62E-04
11/03/2016	3.25E-11	8.45	4.7	4.67	0.58	9.43	JS	9.9E-08	3.30E-04
21/03/2016	3.27E-11	0.62	4.66	0.85			JS	9.8E-08	3.32E-04
17/11/2016	3.05E-11	6.73	4.32	7.30			JS	9.9E-08	3.09E-04
17/11/2016	2.79E-11	8.52	5.03	16.44			JS	9.8E-08	2.84E-04
17/11/2016	2.91E-11	4.30	4.98	0.99			JS	9.9E-08	2.95E-04
10/05/2017	3.32E-11	14.09	4.19	15.86	0.63		FS	9E-08	3.69E-04
13/12/2017	4.06E-11	22.29	4.4	5.01	0.72	14.29	FS	9.7E-08	4.17E-04
15/11/2018	3.81E-11	6.16	4.8	9.09	0.82	13.89	FS	1E-07	3.77E-04
29/05/2019	3.53E-11	7.35	4.85	1.04	0.71	13.41	FS	1E-07	3.50E-04
25/06/2019	3.77E-11	6.80	5.23	7.84			JS	1E-07	3.73E-04
25/06/2019	3.81E-11	1.06	4.8	8.22	0.66		FS	1E-07	3.77E-04
21/05/2021	3.86E-11	1.31	4.41	8.12	0.54	18.18	FS	1E-07	3.82E-04
26/05/2021	3.81E-11	1.30	4.5	2.04	0.5	7.41	FS	1E-07	3.77E-04
17/11/2021	3.16E-11	17.06	3.97	11.78	0.65	30.00	FS	9.7E-08	3.27E-04
25/11/2021	4.75E-11	50.32	4.37	10.08	0.75	15.38	FS	9.8E-08	4.85E-04
20/01/2022	4.21E-11	11.37	4.65	6.41			FS	9.9E-08	4.24E-04
14/09/2022	4.23E-11	0.48	4.61	0.86			FS	9.9E-08	4.27E-04
07/06/2023	4.23E-11	0.00	4.79	3.90	0.66		FS	9.9E-08	4.28E-04
17/11/2023	4.29E-11	1.42	4.94	3.13	0.7	6.06	FS	9.9E-08	4.32E-04
27/11/2023	4.88E-11	13.75	4.9	0.81	0.92	31.43	FS	1E-07	4.88E-04
Moyenne	3.76E-11	9.60	4.75	6.47	0.65	22.29		9.9E-08	3.80E-04
Ecart-type	5.56E-12	11.03	0.41	4.73	0.14	16.76		2.6E-09	5.41E-05
CV	0.15	1.15	0.09	0.73	0.21	0.75		0.03	0.14

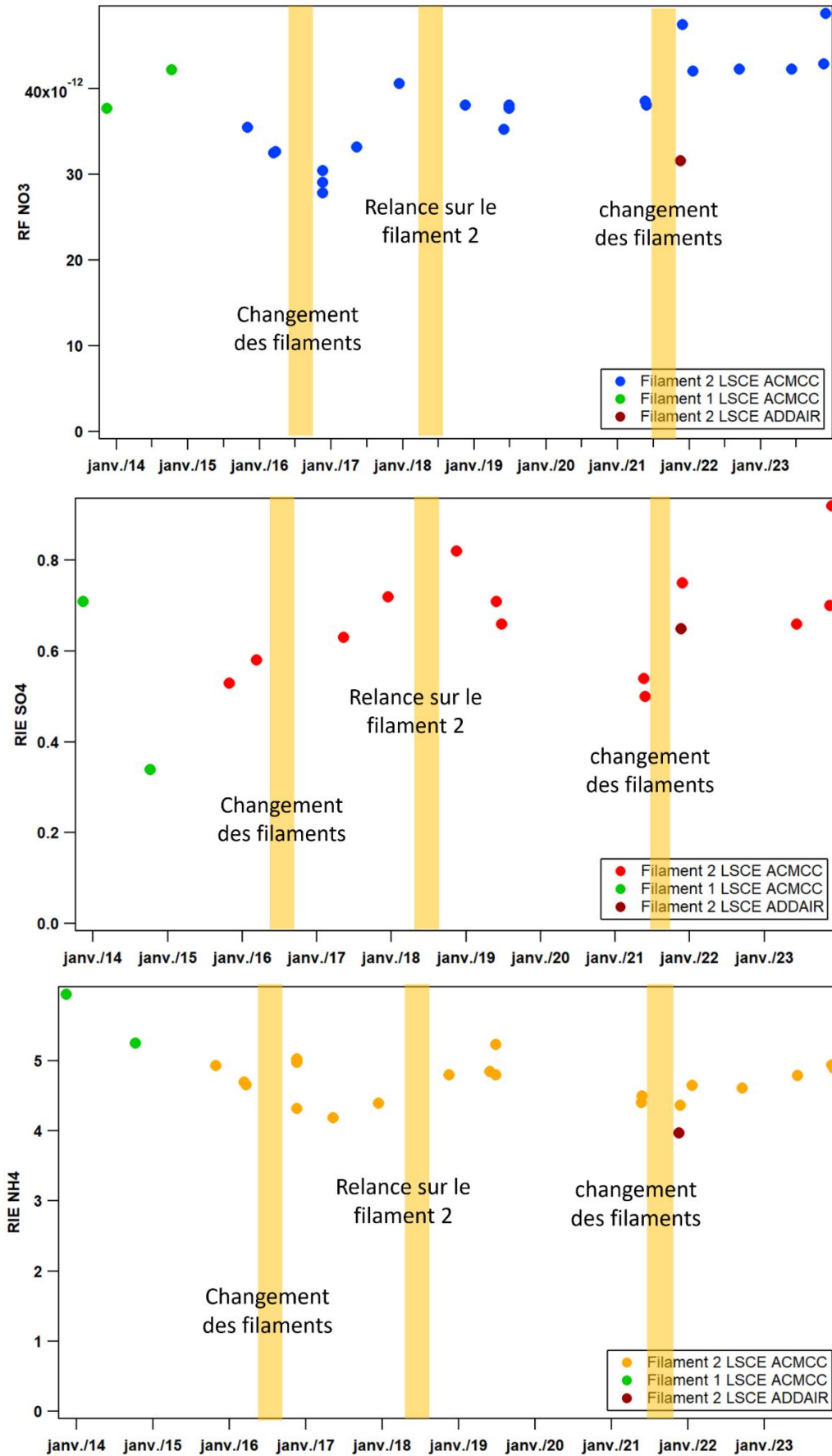


FIGURE 3 : DONNEES D'ETALONNAGE POUR L'ACSM DU SIRT A N°113 AVEC LES MAINTENANCES REALISEES

De manière générale, les paramètres d'étalonnage sont stables, notamment pendant une période sans maintenance technique, et ne changent pas au cours de ces étalonnages, sauf avec une légère variation qui peut être liée à l'incertitude de la calibration. Cependant, avec les maintenances (par exemple, les changements de filament ou autres interventions), ces paramètres changent et varient significativement. Les différences observées mettent en évidence l'importance de recalibrer l'instrument après toute intervention de maintenance sur le système, susceptible d'affecter l'efficacité d'ionisation ou de vaporisation. Comme mentionné ci-dessus, une bonne stabilisation de l'instrument pendant plusieurs jours de préférence, en mode mesure, est essentielle avant d'effectuer l'étalonnage.

6. BILAN DES ARTEFACTS

Pendant les différentes calibrations effectuées, plusieurs artéfacts de mesure associés aux interférences dues au signal de nitrate (et sulfate) ont été vérifiés. Il s'agit de :

- **Signal de m/z 44 sur le nitrate d'ammonium**

La présence des espèces carbonés sur le vaporiseur peut affecter le processus de désorption et de décomposition du NO_3 , ainsi que les réactions sur les surfaces des vaporiseurs et des ioniseurs (Pieber et al., 2016, Freney et al., 2019). Ces réactions peuvent produire du CO_2 et donc augmenter le signal m/z 44 qui va être attribué à la mesure de l'aérosol organique.

Au cours de la CIL européenne ACTRIS 2016 (Freney et al., 2019), cet artéfact a été quantifié et évalué sur 15 instruments ACSM en suivant le rapport $\text{mz44}/\text{NO}_3$ lors des étalonnages avec de nitrate d'ammonium pur. Les valeurs de $\text{mz44}/\text{NO}_3$ obtenues varient de **0,01 à 0,26**.

- **Signal de m/z 30 sur le sulfate d'ammonium**

Dans le cadre du même exercice mentionné ci-dessus (Freney et al., 2019), un autre artéfact lié au signal de sulfate a été identifié. En effet, lors des étalonnages avec du sulfate d'ammonium pur, un signal inattendu à m/z 30 a été détecté pour certains instruments. L'évolution de ce m/z 30 par rapport au SO_4 varie de **0,01 à 0,173** et était inversement proportionnelle au RIE SO_4 . Cet artéfact pourrait être lié aux réactions sur la surface des vaporiseurs induites par SO_4 , produisant des fragments NO^+ et/ou organiques.

Aucune correction n'est appliquée dans ce sens pour les deux artéfacts.

ETUDE DES EVOLUTIONS TEMPORELLES DES ARTEFACTS

Les figures 4 et 5 montrent les évolutions temporelles de ces deux artéfacts pour 10 ACSMs du programme CARA. Les résultats correspondant à $\text{mz44}/\text{NO}_3$ sont dans l'intervalle des valeurs déterminées lors de la CIL ACTRIS 2016 (Freney et al., 2019) et ne montrent aucun artéfact, à l'exception de l'ACSM n°201, qui souligne la présence d'un léger artéfact du fragment 44 sur le signal de nitrate d'ammonium. De même pour $\text{mz30}/\text{SO}_4$, à l'exception des ACSM n°176 et n°204 où les résultats obtenus montrent un artéfact de m/z 30 sur le signal du sulfate d'ammonium et qui ont un faible RIE SO_4 .

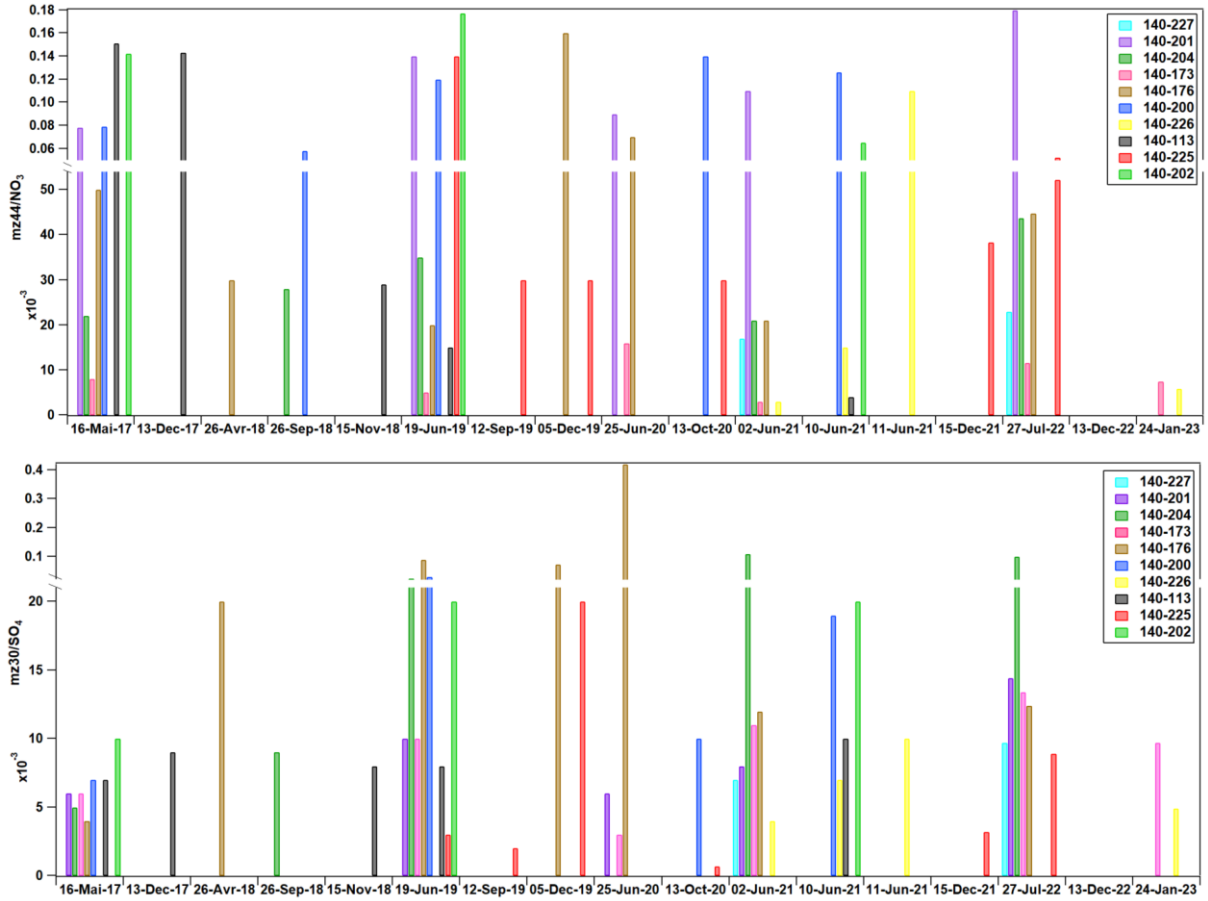


FIGURE 4 : EVOLUTION TEMPORELLE DE MZ44/NO3 (EN HAUT) ET MZ30/SO4 (EN BAS) POUR 10 ACSMS FRANÇAIS

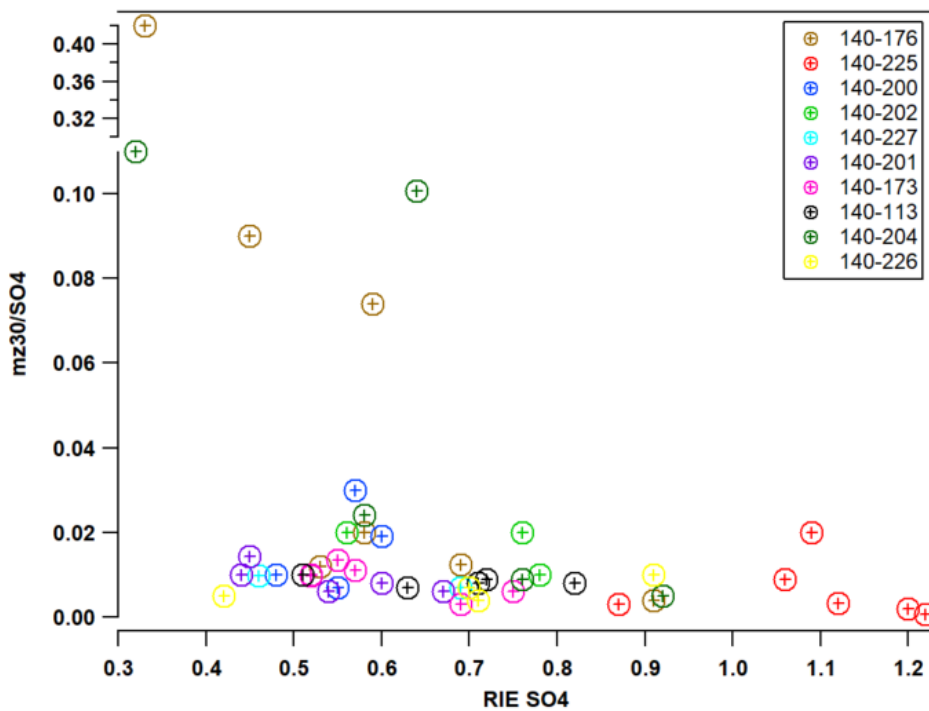


FIGURE 5 : MZ30/SO4 EN FONCTION DE RIESO4 POUR 10 ACSMS FRANÇAIS

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La présente note propose une synthèse des opérations de maintenance et d'étalonnage réalisées jusqu'à début 2024 sur le parc d'instruments ACSM du programme CARA. Malgré un taux de fonctionnement globalement satisfaisant sur l'ensemble des sites, différentes anomalies sont régulièrement constatées sur certains instruments. Ces soucis techniques concernent notamment le problème de correction de RIT et/ou un signal de NH_4 anormalement bruité. Le LCSQA-Ineris poursuit les échanges avec Addair et ARI afin de mieux comprendre et d'anticiper/résoudre la survenue de ces problèmes techniques.

Concernant l'étalonnage des efficacités d'ionisation, les résultats synthétisés ici confirment leur stabilité dans le temps, hormis pour les premiers mois de vie du détecteur, et tant qu'une maintenance sur la région de vaporisation et d'ionisation n'est pas effectuée. Compte-tenu des fortes incertitudes inhérentes au protocole d'étalonnage (en particulier, les hypothèses de conversion entre nombre et concentration massiques des particules), les variabilités observées au cours de ces périodes entre deux maintenances relèvent donc moins de dérives temporelles que de la marge d'erreur à considérer dans les résultats de calibration. Des tests sont réalisés dans le cadre des activités de l'ACMCC pour affiner et tenter de minimiser les niveaux d'incertitudes attendus pour ces étalonnages.

Par ailleurs, un contrôle qualité poussé des données (une fois acquises) pourrait inclure le suivi au fil de l'eau de ratio de m/z caractéristiques, en particulier :

- Un suivi de f_{44} ($mz44/\text{Org}$) vs f_{43} ($mz43/\text{Org}$): Ce suivi fournit des informations sur le niveau d'oxydation des organiques, ce qui peut nous renseigner sur une déviation du RIE_{OA} par rapport à sa valeur théorique de 1.4, en fonction des familles chimiques organiques constitutives de l'aérosol organique (Xu et al., 2018). L'application de modèle récepteur (e.g., Positive Matrix Factorization) peut également aider dans ce sens.
- Un suivi du ratio NO/NO_2 : Cela permettrait de vérifier la présence d'organo-nitrates (NO_3 lié à la matière organique) en comparant ce rapport, qui est associé aux nitrates inorganiques déterminés à l'aide de particules pures de NH_4NO_3 lors de la calibration de l'ACSM, au rapport mesuré dans l'air ambiant. La présence significative de ce type de composés peut engendrer un défaut de balance ionique, cette dernière ne pouvant plus alors être considéré dans la procédure de validation de données.

Enfin, l'ensemble des enseignements de la présente synthèse permettra d'alimenter le processus de révision du guide méthodologique dédié à la mise en œuvre des ACSM au sein du dispositif national.

8. REFERENCES

- Amodeo, T., 2021. Cahier des charges pour l'étalonnage des ACSM | LCSQA [WWW Document]. URL <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/cahier-des-charges-pour-letalonnage-des-acsm> (accessed 7.22.24).
- Amodeo, T., 2018. Guide méthodologique : mesure de la composition chimique des particules submicroniques non réfractaires par Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) | LCSQA [WWW Document]. URL <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ienris/guide-methodologique-mesure-composition-chimique-particules-submicroniques-non-0> (accessed 3.26.24).
- Favez, O., Weber, S., Petit, J.-E., Alleman, L.Y., Albinet, A., Riffault, V., Chazeau, B., Amodeo, T., Salameh, D., Zhang, Y., Srivastava, D., Samaké, A., Aujay-Plouzeau, R., Papin, A., Bonnaire, N., Boullanger, C., Chatain, M., Chevrier, F., Detournay, A., Dominik-Sègue, M., Falhun, R., Garbin, C., Gherzi, V., Grignion, G., Levigoureux, G., Pontet, S., Rangognio, J., Zhang, S., Besombes, J.-L., Conil, S., Uzu, G., Savarino, J., Marchand, N., Gros, V., Marchand, C., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., 2021. Overview of the French Operational Network for In Situ Observation of PM Chemical Composition and Sources in Urban Environments (CARA Program). *Atmosphere* 12, 207. <https://doi.org/10.3390/atmos12020207>
- Freney, E., Zhang, Y., Croteau, P., Amodeo, T., Williams, L., Truong, F., Petit, J.-E., Sciare, J., Sarda-Esteve, R., Bonnaire, N., Arumae, T., Aurela, M., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N., Coz, E., Artinano, B., Crenn, V., Elste, T., Heikkinen, L., Poulain, L., Wiedensohler, A., Herrmann, H., Priestman, M., Alastuey, A., Stavroulas, I., Tobler, A., Vasilescu, J., Zanca, N., Canagaratna, M., Carbone, C., Flentje, H., Green, D., Maasikmets, M., Marmureanu, L., Minguillon, M.C., Prevot, A.S.H., Gros, V., Jayne, J., Favez, O., 2019. The second ACTRIS inter-comparison (2016) for Aerosol Chemical Speciation Monitors (ACSM): Calibration protocols and instrument performance evaluations. *Aerosol Science and Technology* 53, 830–842. <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1608901>
- Ng, N.L., Herndon, S.C., Trimborn, A., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Onasch, T.B., Sueper, D., Worsnop, D.R., Zhang, Q., Sun, Y.L., Jayne, J.T., 2011. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Science and Technology* 45, 780–794. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>
- Pieber, S.M., El Haddad, I., Slowik, J.G., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Platt, S.M., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Fröhlich, R., Vlachou, A., Klein, F., Dommen, J., Miljevic, B., Jiménez, J.L., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2016. Inorganic Salt Interference on CO₂⁺ in Aerodyne AMS and ACSM Organic Aerosol Composition Studies. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10494–10503. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01035>
- Ustache, A., 2021. Guide : Guide méthodologique pour la mesure de la concentration en nombre des particules dans l'air ambiant par un compteur à noyaux de condensation | LCSQA [WWW Document]. URL <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/guide-guide-methodologique-pour-la-mesure-de-la-concentration-en-nombre-des-particules-dans> (accessed 7.22.24).
- Xu, W., Lambe, A., Silva, P., Hu, W., Onasch, T., Williams, L., Croteau, P., Zhang, X., Renbaum-Wolff, L., Fortner, E., Jimenez, J.L., Jayne, J., Worsnop, D., Canagaratna, M., 2018. Laboratory evaluation of species-dependent relative ionization efficiencies in the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 52, 626–641. <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1439570>

9. ANNEXE

Evolution temporelle des paramètres d'étalonnage (RF NO₃, RIE NH₄ et RIE SO₄) suite aux différentes calibrations effectuées sur les ACSMs du programme CARA

Les figures présentent l'évolution temporelle des paramètres d'étalonnage obtenus pour chacun des instruments ci-dessous :

Numéro de série ACSM	Figure associée ci-dessous
201	Fig. S1
173	Fig. S2
176	Fig. S3
204	Fig. S4
227	Fig. S5
200	Fig. S6
202	Fig. S7
225	Fig. S8
226	Fig. S9

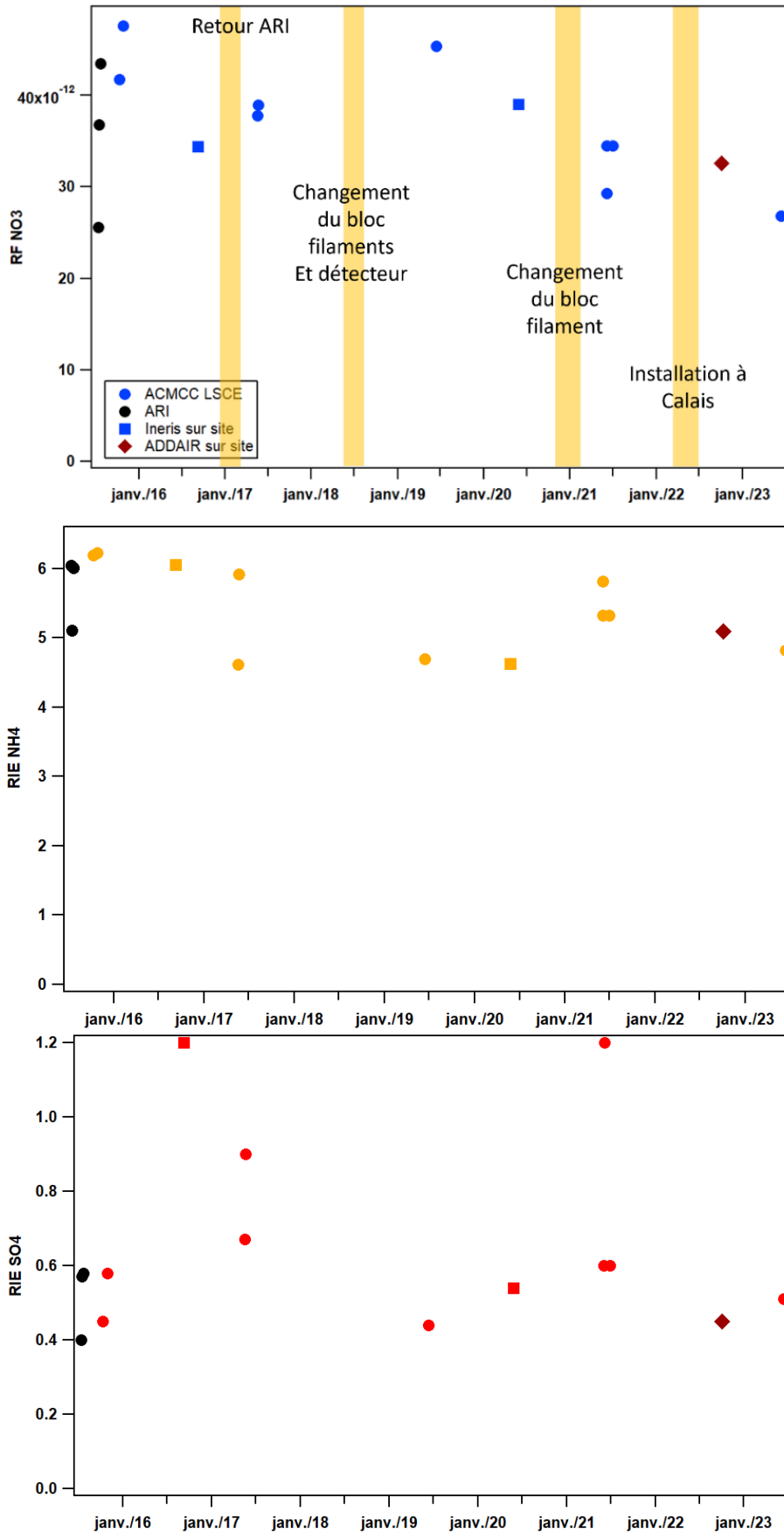


Figure S1 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°201 avec les maintenances réalisées

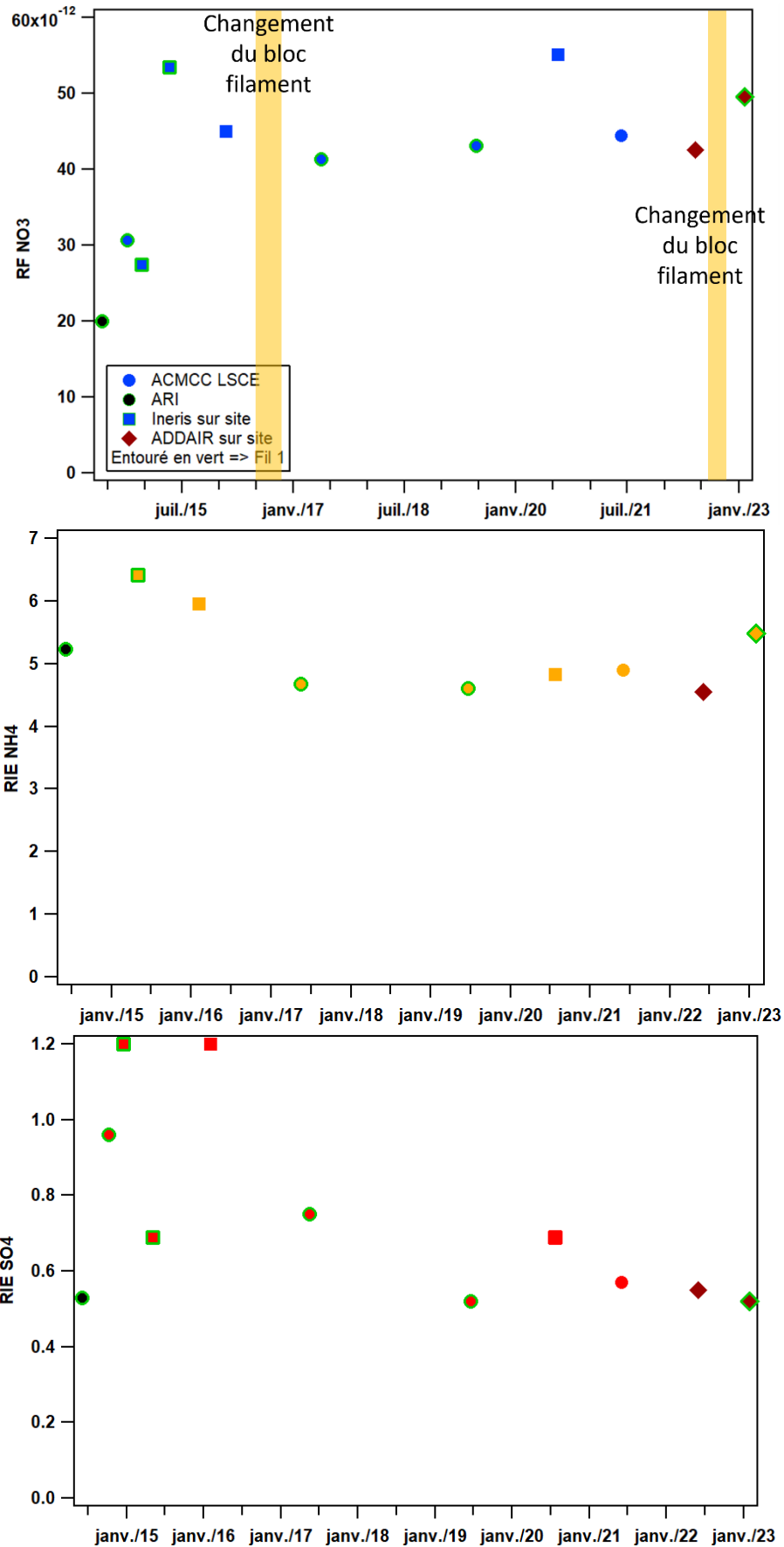


Figure S2 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°173 avec les maintenances réalisées

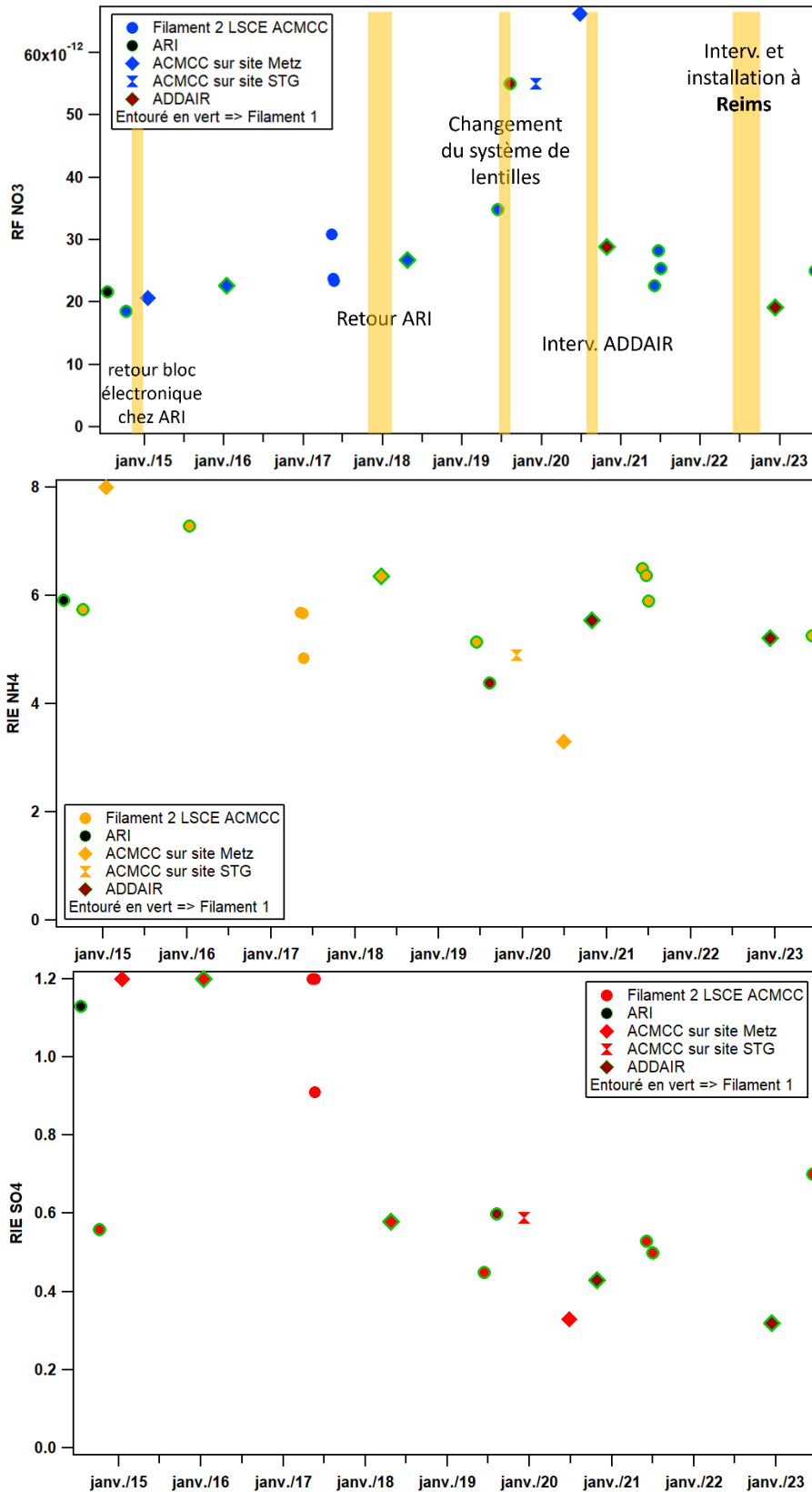


Figure S3 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°176 avec les maintenances réalisées

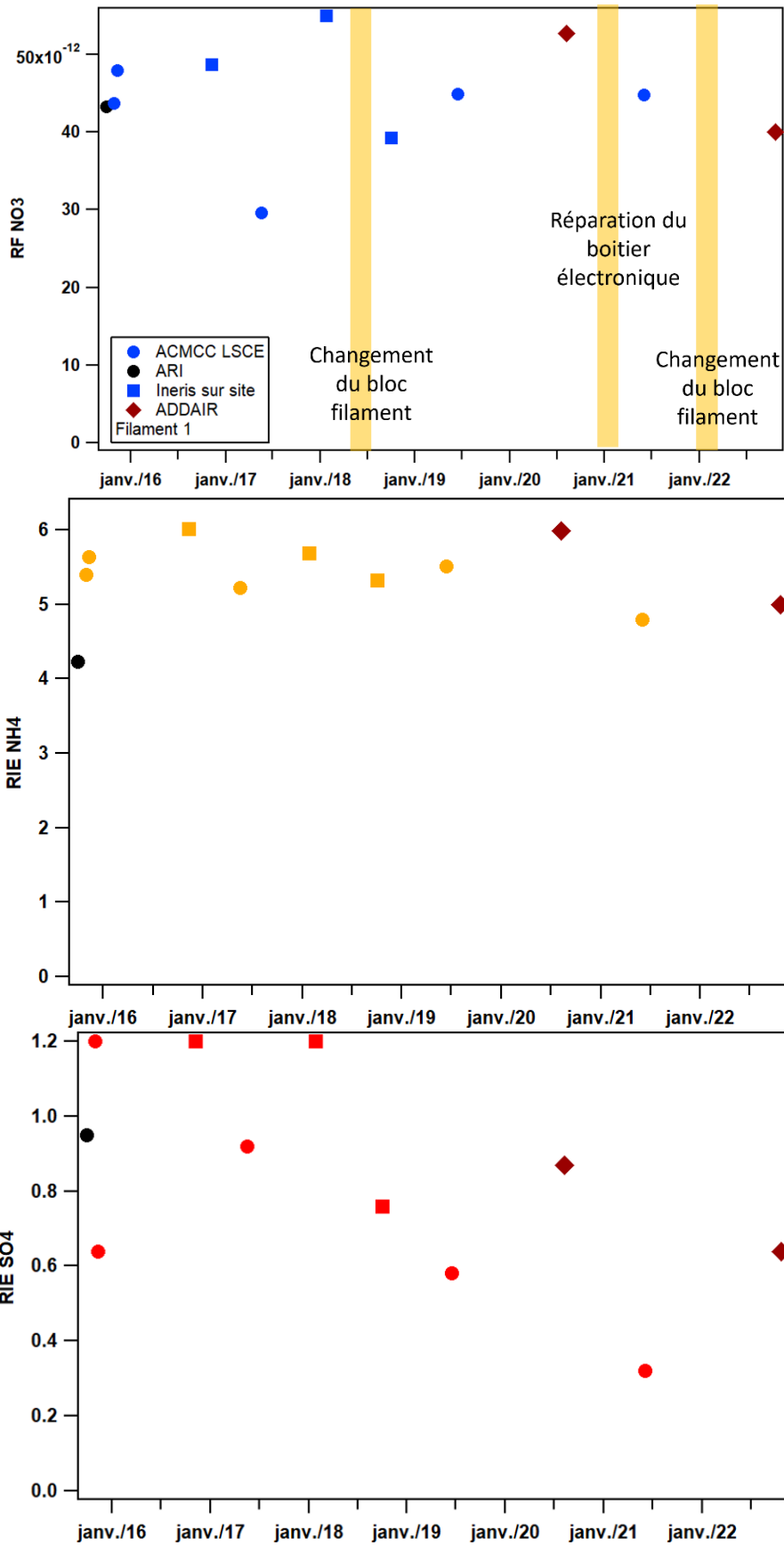


Figure S4 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°204 avec les maintenances réalisées

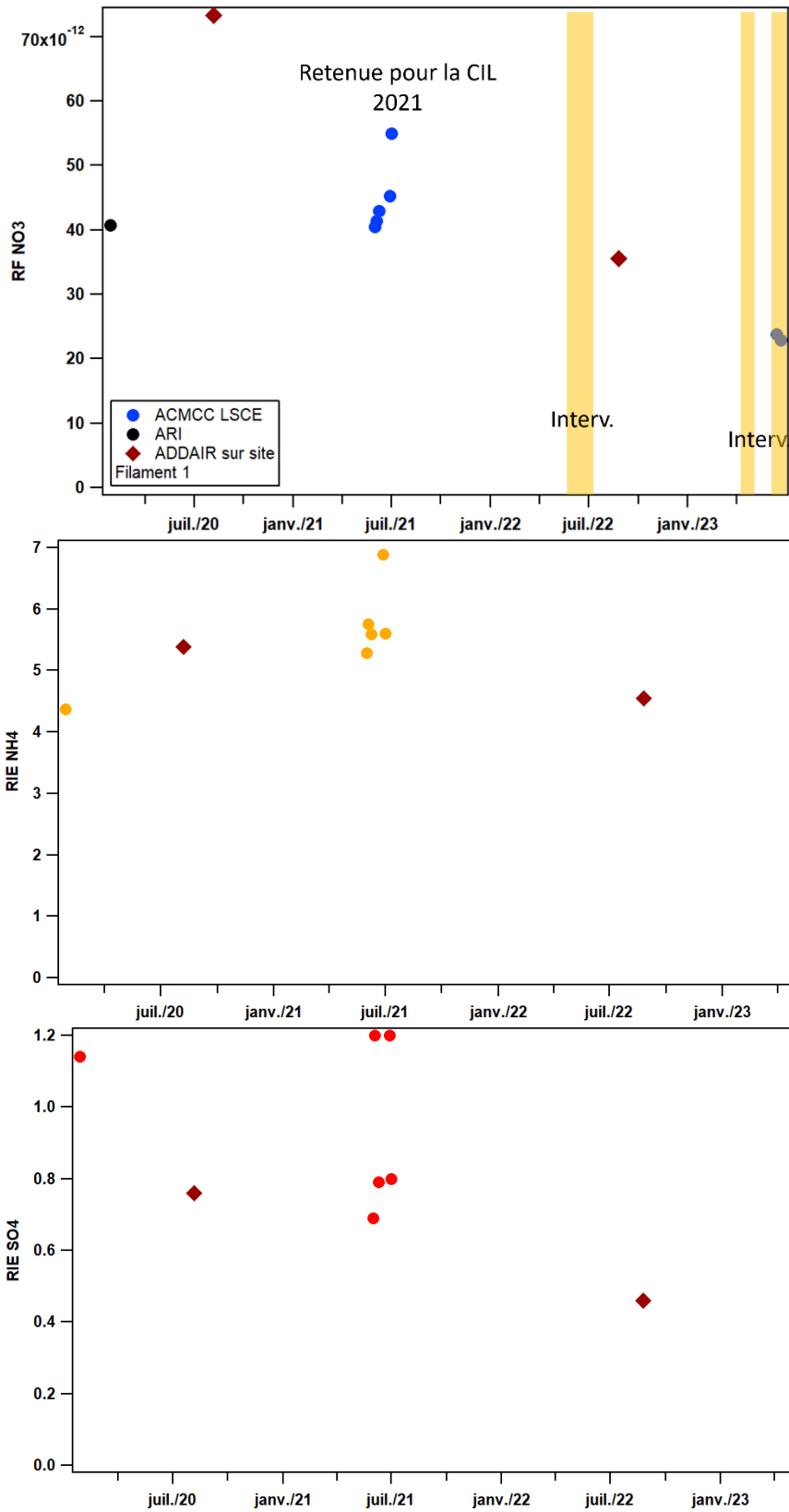


Figure S5 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°227 avec les maintenances réalisées

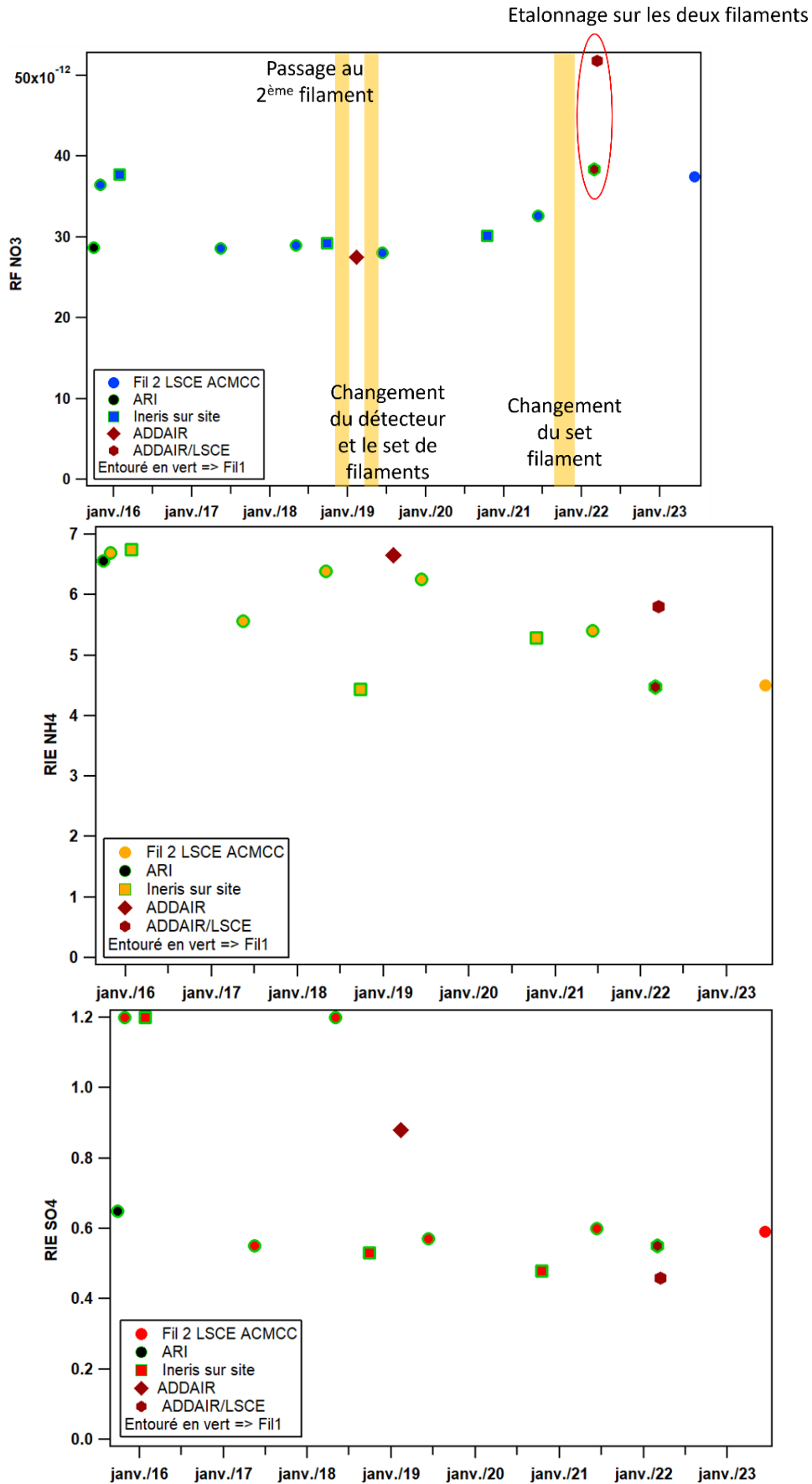


Figure S6 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°200 avec les maintenances réalisées

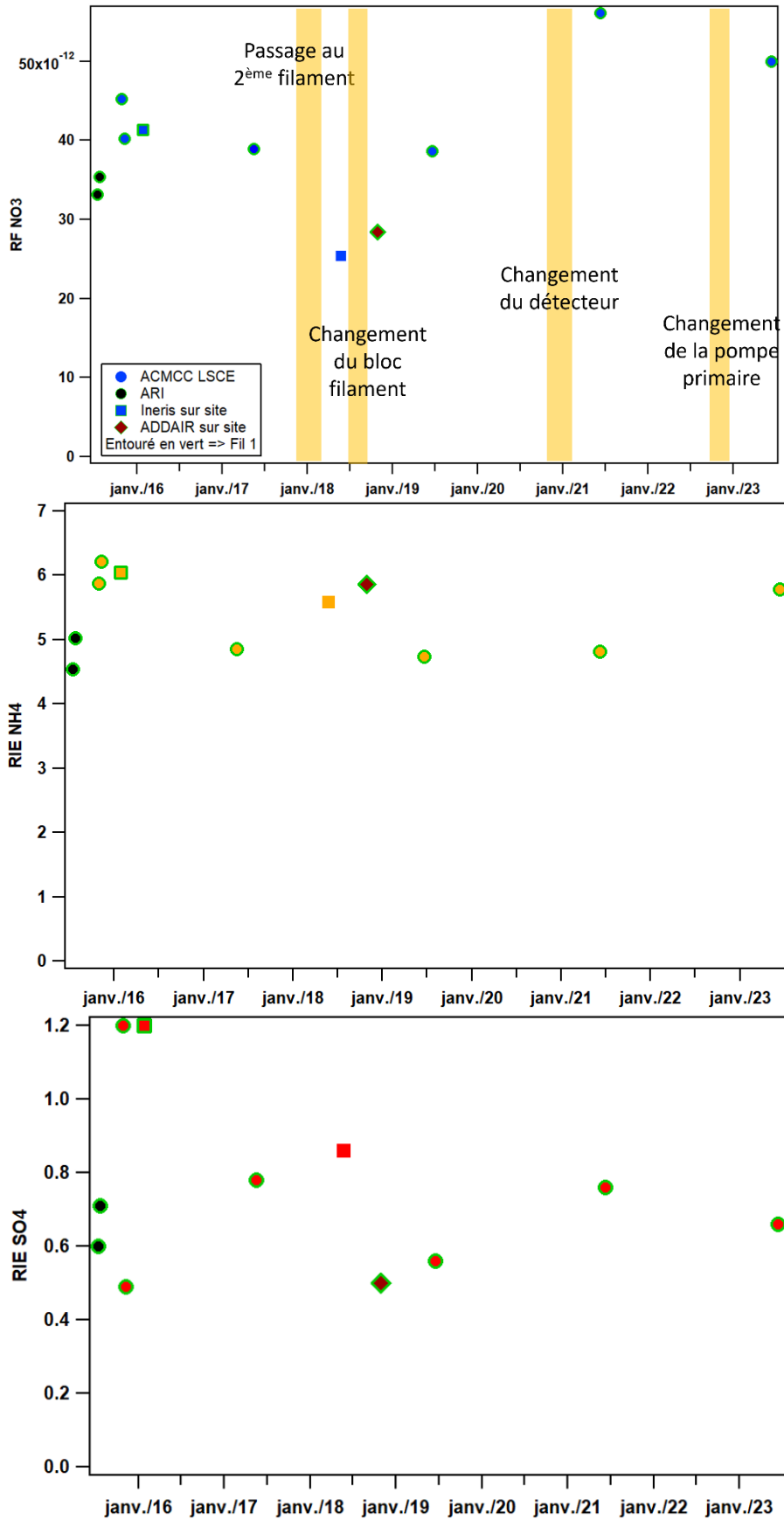


Figure S7 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°202 avec les maintenances réalisées

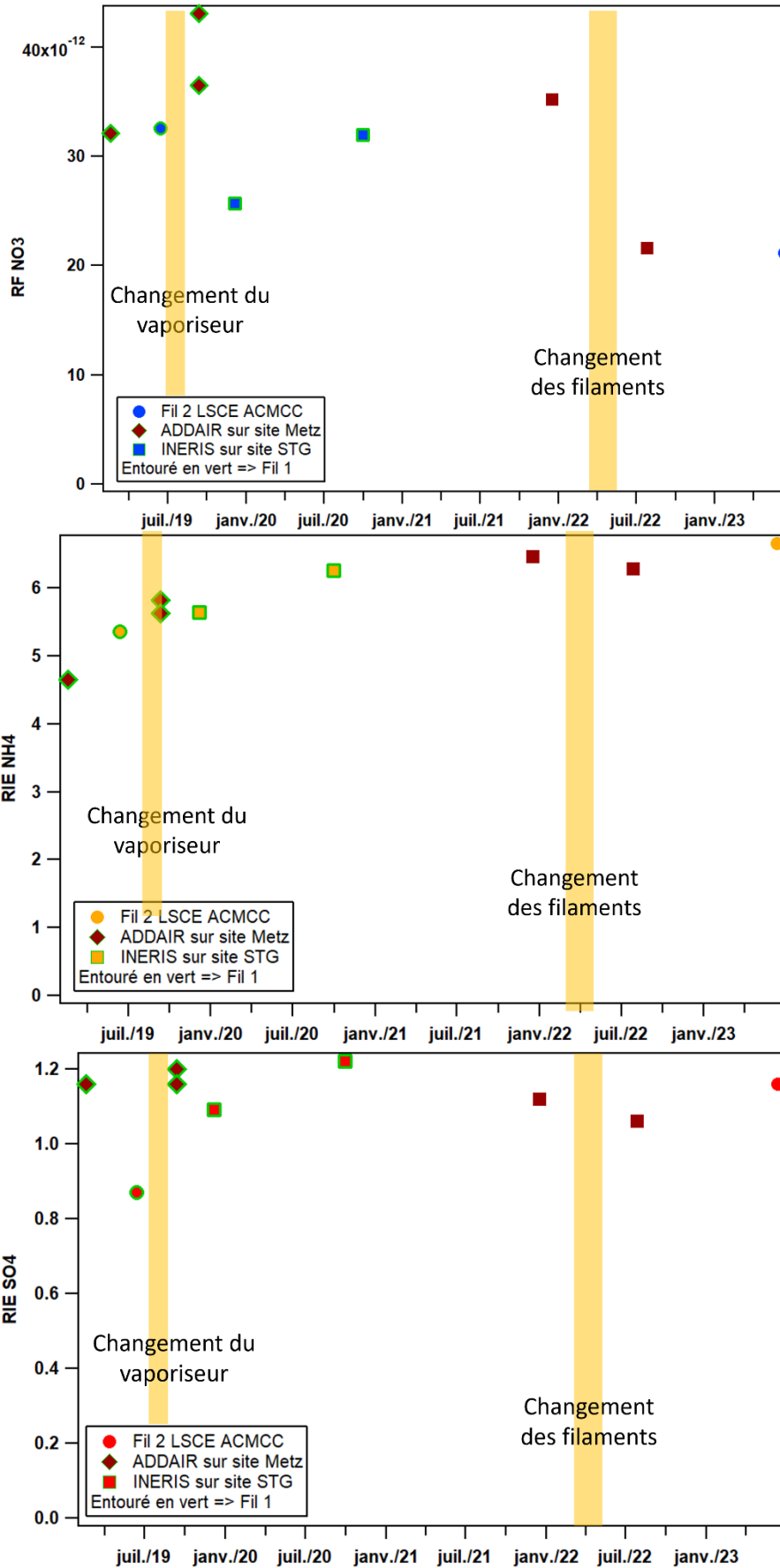


Figure S8 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°225 avec les maintenances réalisées

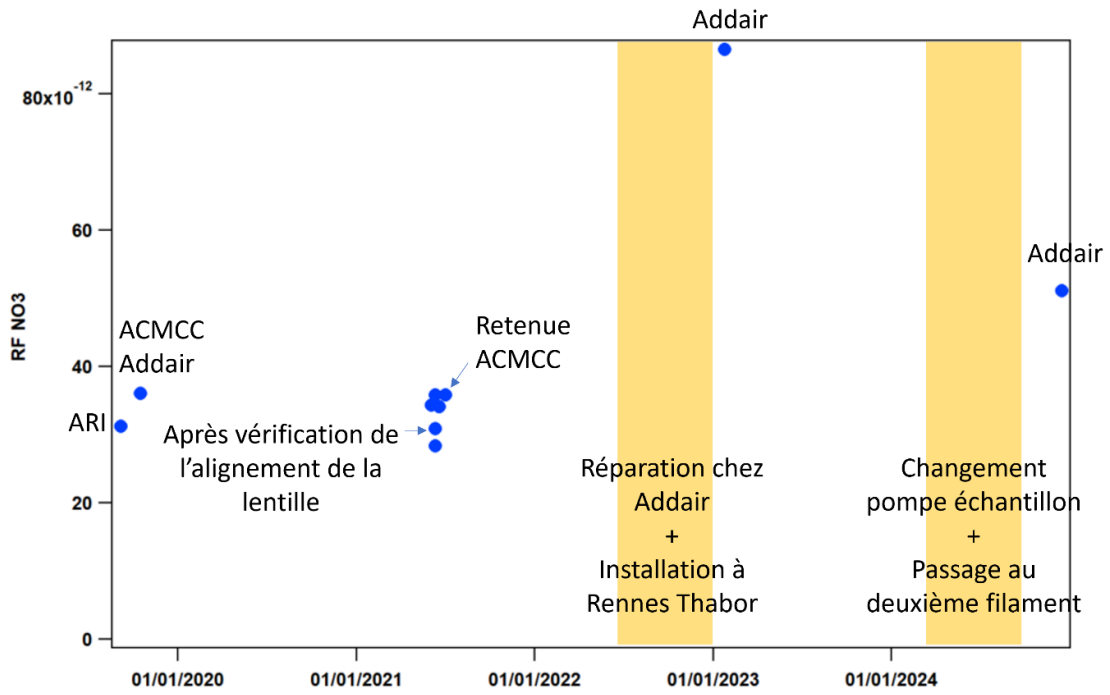


Figure S9 : Données d'étalonnage pour l'ACSM n°226 avec les maintenances réalisées