



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

CAMPAGNE D’ETALONNAGE DES ACSM 2017 : APPLICATION D’UNE NOUVELLE METHODE D’ETALONNAGE ET COMPARAISON DES MESURES

Tanguy AMODEO (INERIS)

Mai 2018

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Tanguy AMODEO	Olivier FAVEZ	Marc DURIF
Qualité	Ingénieur de l’Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l’air et des eaux de surfaces » Direction des risques Chroniques	Ingénieur de l’Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l’air et des eaux de surfaces » Direction des risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l’Environnement Direction des risques Chroniques
Visa			



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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer (MEEM). 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 MEEM et aux AASQA.

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1. CONTEXTE	9
2. PRINCIPES DE MESURE ET D'ETALONNAGE DES ACSM	11
2.1 Principe de l'étalonnage.....	11
2.2 Dispositif d'étalonnage	12
3. DESCRIPTION DE LA CAMPAGNE	14
4. COMPARAISON DES MESURES DES ACSM AASQA REALISEES AVANT ETALONNAGE	16
4.1 Comparaison des mesures ACSM à l'air ambiant réalisées entre le 11 et le 15 Mai 2017.....	16
4.2 Discussion.....	18
5. ETALONNAGE DES Q-ACSM : APPLICATION D'UNE NOUVELLE METHODE POUR LA DETERMINATION DES EFFICACITE D'IONISATION (IE) ET EFFICACITE D'IONISATION RELATIVE (RIE) DE L'AMMONIUM ET DU SULFATE	20
5.1 Méthode d'étalonnage « standard » des Q-ACSM : prise en compte des masses m/z d'intérêt	20
5.2 Méthode d'étalonnage en « mode d'acquisition » des Q-ACSM : scan de de toutes les masses (m/z)	20
5.3 Paramètres d'étalonnage obtenus avec les deux méthodes.....	21
5.3.1 Efficacité d'ionisation : IE	21
5.3.2 Efficacités d'Ionisation Relative : RIE NH ₄ et RIE SO ₄	22
6. COMPARAISON DES MESURES DES ACSM AASQA REALISEES APRES ETALONNAGE.	24
6.1 Validation des efficacités d'ionisation (IE)	24
6.2 Validation des efficacités d'ionisation relative RIE	26
6.3 Répartition des espèces	27
LISTE DES ANNEXES	30
✓ Q-ACSM n°3	34
✓ Q-ACSM n°4	36
✓ Q-ACSM n°6	38
✓ Q-ACSM n°2	39

Ce rapport présente les résultats d'une campagne d'étalonnage et de comparaison des ACSM AASQA qui s'est déroulée entre le 11 et le 29 mai 2017. Elle a rassemblé l'ensemble des ACSM en fonctionnement dans les AASQA.

Cette campagne s'est déroulée en trois étapes successives.

Tout d'abord, l'ensemble des ACSM ont été configurés avec les paramètres d'étalonnages existants, déterminés lors de précédentes campagnes en station. Ils ont ensuite été connectés à l'air ambiant en parallèle à l'aide d'une ligne de prélèvement équipée d'une tête PM_{2,5} et laissés en fonctionnement du 11 au 15 Mai. L'objectif de cette première phase était de comparer les performances des ACSM pour la mesure des cinq espèces chimiques majeures : Matière Organique (OM), Nitrate (NO₃⁻), ammonium (NH₄⁺), sulfate (SO₄²⁻) et Chlore (Cl⁻). Les résultats de cette comparaison ont permis de montrer que les mesures des Q-ACSM participants étaient assez peu dispersées pour l'ensemble des espèces chimiques. Des comparaisons des mesures ACSM avec des mesures de la composition chimique de filtres prélevés dans la fraction PM₁ ont également démontré la justesse des valeurs des efficacités d'ionisation (IE) et des efficacités d'ionisation relative de l'ammonium (RIE NH₄) utilisés. Ces mêmes résultats ont montré par ailleurs une sous-estimation des mesures des concentrations de sulfate par Q-ACSM.

Dans un deuxième temps, des opérations d'étalonnage ont été menées sur l'ensemble des instruments afin de déterminer les efficacités d'ionisation (IE) et des efficacités d'ionisation relative de l'ammonium (RIE NH₄). Une nouvelle procédure d'étalonnage a également été testée dans le but notamment d'améliorer les valeurs des efficacités d'ionisation relatives du sulfate (RIE SO₄). Les coefficients d'étalonnages mesurés via les deux approches sont présentés dans ce rapport.

A l'issue des opérations d'étalonnage, les ACSM ont été laissés en fonctionnement, du 19 au 29 mai, en parallèle pour la mesure de l'air ambiant. L'objectif était alors de comparer les performances des ACSM après étalonnage et de discuter des résultats des deux méthodes d'étalonnage appliquées. Après étalonnage, la dispersion des mesures ACSM a été réduite de manière notable. De plus, la nouvelle méthode d'étalonnage a permis une meilleure détermination des RIE SO₄ plus satisfaisante que ceux qui étaient obtenus avec l'ancienne procédure.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA remercie l'ACMCC (*Aerosol Chemical Monitor Calibration Center*) pour avoir accueilli cette campagne ainsi que le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, UMR CEA-CNRS-UVSQ) pour son aide logistique.

Ce travail a également pu être réalisé grâce à l'implication des personnels des AASQA disposant d'un ACSM : ATMO AUVERGNE-RHÔNE-ALPES, ATMO GRAND EST, ATMO HAUTS-DE-FRANCE, AIRPACA, ATMO NOUVELLE-AQUITAINE, et AIRPARIF.

1. CONTEXTE

Une meilleure maîtrise de la qualité de l'air passe notamment par une bonne détermination de la composition chimique des particules. En réponse à ce besoin, le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air s'est doté depuis 2008 d'un programme d'amélioration des connaissances sur ce sujet (« programme CARA »). Reposant initialement sur l'analyse en laboratoire de filtres prélevés par les AASQA, ce programme s'enrichit aujourd'hui de mesures automatiques, permettant notamment de renseigner la nature des épisodes de pollution en temps réel¹. En effet, ces dernières années ont vu l'émergence de différents analyseurs automatiques conçus pour l'observation en routine des propriétés physico-chimiques des PM avec une sensibilité analytique élevée et une résolution temporelle fine (horaire ou moins)². Parmi eux, l'ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*, Figure 1) a été développé spécifiquement pour la mesure en routine de la composition chimique des aérosols fins (i.e., sulfate : SO_4 , nitrate : NO_3 , chlore : Cl , ammonium : NH_4 , et matière organique : OM) sur une échelle de temps pluriannuelle.

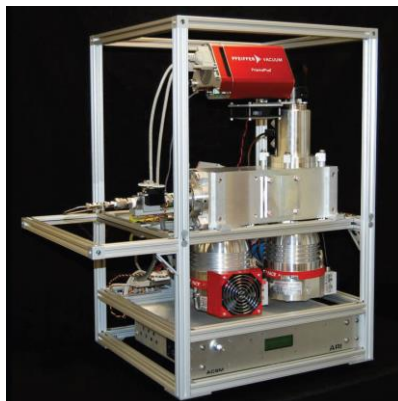


Figure 1 : Exemple de Q-ACSM (Aerodyne Res. Inc.)

A ce jour, deux types d'ACSM sont disponibles :

- ✓ ceux équipés d'un spectromètre de masse de type « quadrupole » (i.e., Q-ACSM) ;
- ✓ ceux équipés d'un spectromètre de masse de type « temps de vol » (ToF-ACSM), disponible depuis 3 ans. Le ToF-ACSM possède des limites de détection significativement plus faibles que le Q-ACSM, et présente un potentiel de résolution des sources de PM plus important que ce dernier.

Les ACSM utilisés sur les stations du dispositif national de surveillance (cf. Figure 2), sont quasiment tous équipés d'un spectromètre de masse de type « quadrupole ». Néanmoins, une AASQA a récemment choisi de s'équiper d'un ToF-ACSM. Le développement de cet instrument résulte de la collaboration entre Aerodyne et la société suisse *Tofwerk*, qui participe à son assemblage.

¹ [Note LCSQA 2014](#) (O. Favez et E. Leoz-Garziandia): Description du programme CARA

² [Note LCSQA 2011](#) (O. Favez) : Méthodologies de détermination de la composition chimique des particules submicroniques en temps réel

Si la sensibilité du ToF-ACSM est meilleure que celle du Q-ACSM, le retour d'expérience du LCSQA sur son propre ToF-ACSM indique que les logiciels de contrôle de l'instrument et de traitement de données restent au stade de développement et ne semblent pas encore compatibles avec les besoins de la surveillance opérationnelle. En outre, le ToF-ACSM présente un coût d'équipement environ 25% supérieur au Q-ACSM.

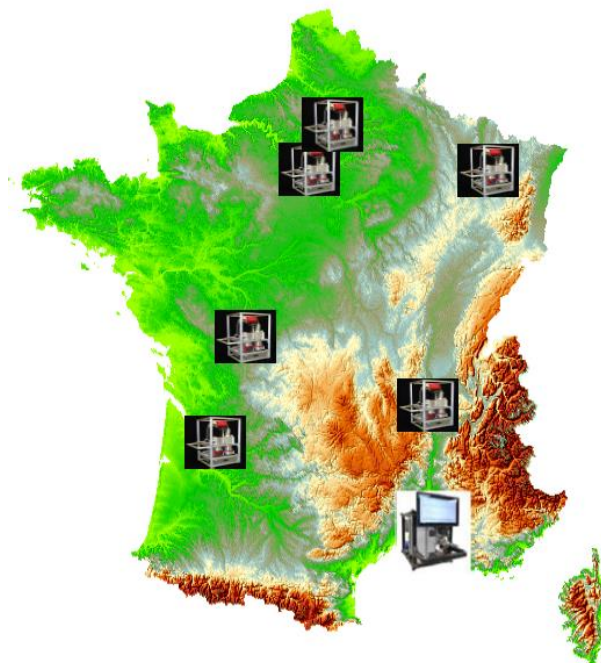


Figure 2 : Localisation des ACSM en AASQA en 2017

Le LCSQA est en charge du suivi et de l'optimisation de l'utilisation des analyseurs automatiques de la composition chimique des PM. Dans ce contexte, il s'attache notamment à la mise en œuvre des procédures de contrôle qualité et assure la réalisation des étalonnages des ACSM installés sur les sites d'intérêt nationaux du dispositif de surveillance de la qualité de l'air depuis fin 2014. Le présent rapport rend compte des résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage des ACSM des AASQA de mai 2017.

2. PRINCIPES DE MESURE ET D'ÉTALONNAGE DES ACSM

2.1 Principe de l'étalonnage

La concentration des particules mesurées par ACSM en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ s'écrit de la façon suivante :

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

Avec :

- $IC_{s,i}$: signal des différents fragments de l'espèce s (ion/s) ;
- IE_s : efficacité d'ionisation de l'espèce chimique (ion/molécule) ;
- CE : efficacité de collection. Elle correspond à la probabilité qu'une particule injectée dans l'ACSM soit vaporisée. Sa valeur est fixée à 0,5 puis est calculée avec l'algorithme de « Middlebrook »³;
- $T_{m/z}$: efficacité de transmission des ions dans le spectromètre de masse. Celle-ci est calculée par le logiciel dans l'onglet RIT correction (Relative Ion Transmission) à partir des fragments du naphthalène ;
- MW_s : masse moléculaire de l'espèce chimique s (g/Mol) ;
- Q : le débit (cc/s) ;
- N_a : le nombre d'Avogadro.

L'efficacité d'ionisation notée IE_s , représente pour chaque espèce chimique le facteur de conversion entre le signal électrique reçu par le détecteur et la quantité de matière présente avant la phase d'ionisation.

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

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

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

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

Avec

³ DRC-17-167619-05668A, Guide méthodologique pour la mesure de la composition chimique des particules submicroniques non réfractaires (NR-PM₁) par Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)

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

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

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

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

Les RIE du nitrate, du chlore et de la Matière Organique sont, dans l'état actuel des connaissances, fixées par la littérature scientifique à (1,1 ; 1,3 et 1,4) sur les Q-ACSM et (1,05 ; 1,3 et 1,4) sur les TOF-ACSM. Ces espèces ne dépendent donc uniquement que du paramètre d'étalonnage principale : IE (ou RF)

2.2 Dispositif d'étalonnage

La détermination des IE (ou RF), RIE_{NH_4} et RIE_{SO_4} s'effectue en injectant successivement dans l'ACSM des aérosols de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et de sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) dont les concentrations massiques ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) sont connues. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 3.

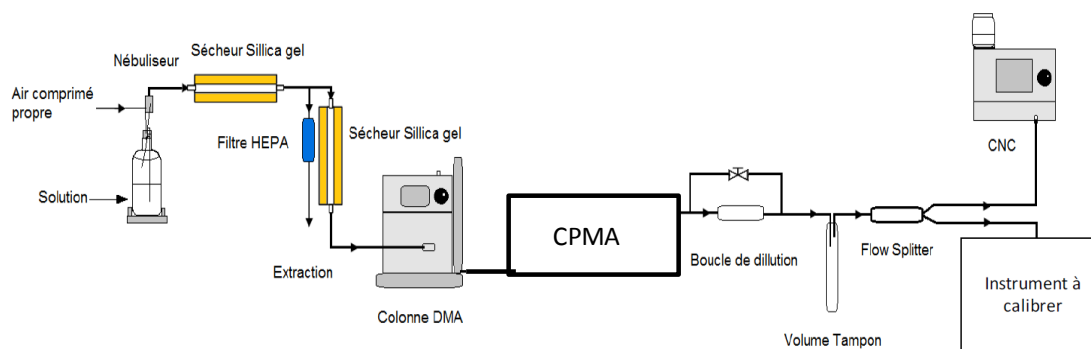


Figure 3 : Dispositif d'étalonnage des ACSM

Ce dispositif d'étalonnage a été détaillé dans un rapport précédent.⁴ Il consiste à générer des particules de nitrates d'ammonium (NO_3NH_4) et de sulfate d'ammonium ($\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$), dont la taille est fixée à 300 nm à l'aide d'un analyseur de mobilité électrique (DMA) et dont la concentration (cm^{-3}) est mesurée à l'aide d'un compteur à noyau de condensation (CNC). Il est ensuite possible en prenant en compte la densité de la particule de calculer la masse du flux de particules entrant dans l'ACSM.

Le dispositif expérimental, détaillé dans le rapport cité ci-dessus,⁴ a été modifié par l'ajout d'un CPMA (Centrifugal Analyse Mass Spectrometer).⁵ Cet instrument permet de sélectionner les particules en fonction de leur masse (fg). Le principe de fonctionnement est reporté sur la Figure 4. Les particules chargées électriquement passent au travers d'un cylindre en rotation. Les particules sont alors soumises à deux forces, l'une centrifuge dépendant de la masse et pointée vers l'extérieur ainsi qu'une force électrique dépendant de la charge et dirigées vers l'axe de rotation.

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

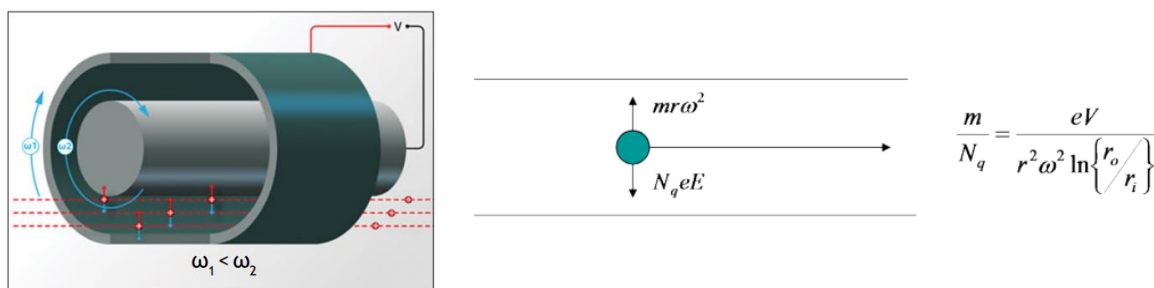


Figure 4 : Schéma de principe du CPMA.

⁴ LCSQA-INERIS / DRC-16-152341-01772A / Caractérisation du dispositif d'étalonnage de l'Aerosol Chemical Speciation Monitoring (ACSM)

⁵ LCSQA-INERIS / DRC-17-159624-01399A / Optimisation du dispositif d'étalonnage des ACSM

3. DESCRIPTION DE LA CAMPAGNE

La campagne d'étalonnage présentée dans ce rapport a été réalisée entre le 11 et le 29 mai 2017. Elle a rassemblé l'ensemble des ACSM en fonctionnement dans les AASQA à savoir : 6 Q-ACSM et un TOF-ACSM.

Cette campagne avait trois objectifs principaux :

- Comparer les performances des différents ACSM participants pour la mesure des cinq espèces chimiques majeures : Matière Organique (OM), Nitrate (NO_3^-), Ammonium (NH_4^+), Sulfate (SO_4^{2-}) et Chlore (Cl^-), en les laissant fonctionner plusieurs jours, en parallèle et connectés à l'air ambiant ;
- réaliser un étalonnage groupé des ACSM et appliquer notamment une nouvelle procédure d'étalonnage permettant d'accéder à de nouvelles valeurs des efficacité d'ionisation relative (RIE) ;
- comparer à nouveaux les mesures des différents ACSM après la configuration des nouveaux paramètres d'étalonnage.

La Figure 5 présente un schéma relatant le déroulement de la campagne.

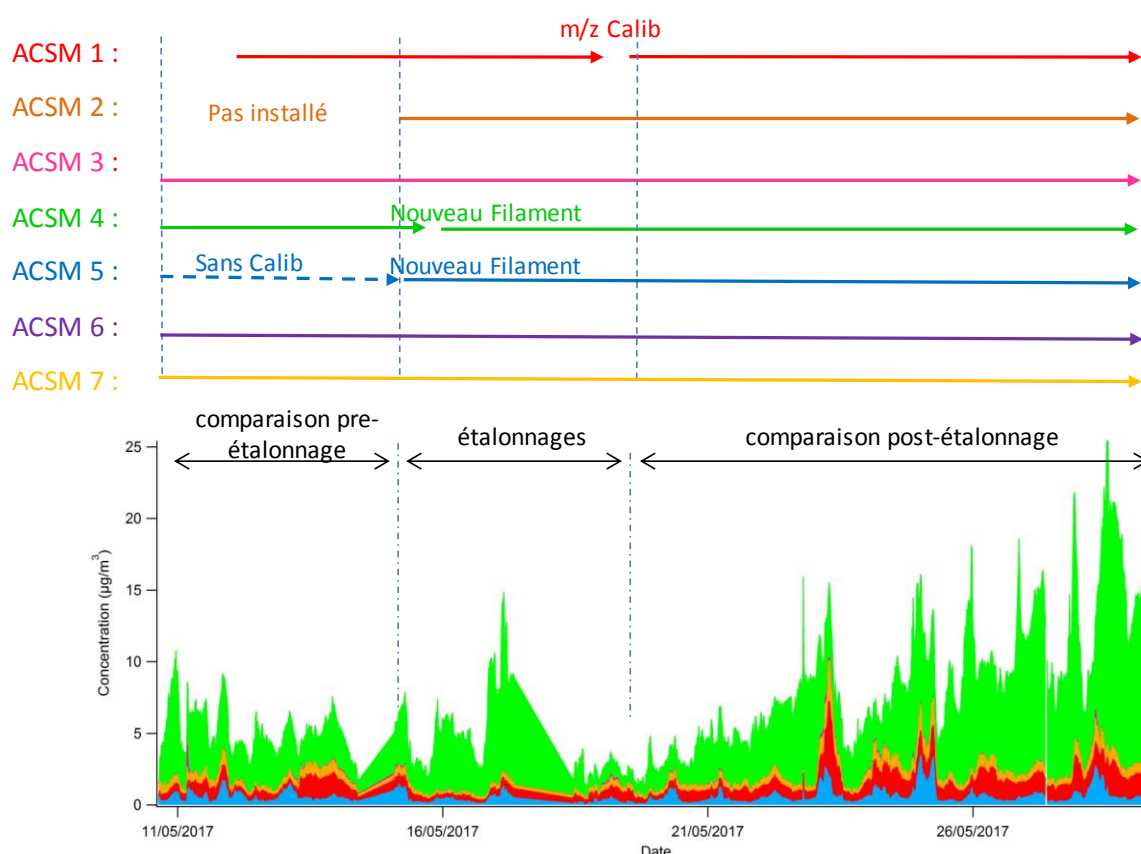


Figure 5 : Schéma de déroulement de la campagne du 11 au 29 Mai 2017. En haut, diagramme représentant les informations importantes relatives à chaque ACSM (date d'installation, panne, opération de maintenance). En bas, répartition des espèces chimiques de l'air ambiant (OM (vert), Nitrate (bleu), Sulfate (rouge) et Ammonium (orange), mesurée par ACSM) durant l'ensemble de la campagne et représentation des trois phases de la campagne.

Cette campagne s'est déroulée en trois phases :

La première phase avait pour objectif de comparer les performances des ACSM configurés avec leurs paramètres d'étalonnages existants ainsi que de permettre les échanges entre le LCSQA et les AASQA lors de l'installation. Six ACSM sur les sept participants ont été installés avec les AASQA concernées à l'ACMCC (Aerosol Chemical Monitor Calibration Center) sur le site du LCSE (Laboratoire du climat et des sciences de l'environnement) entre les 10 et 11 mai 2017. L'ensemble de ces ACSM ont été configurés avec les paramètres d'étalonnages existant, déterminés lors de précédentes campagnes en station. Ils ont ensuite été connectés à l'air ambiant en parallèle à l'aide d'une ligne de prélèvement équipée d'une tête PM_{2,5} et laissés en fonctionnement jusqu'au 15 Mai.

La semaine du 15 au 19 mai a été consacrée à l'étalonnage des ACSM. Après avoir vérifié et optimisé l'état des paramètres de fonctionnement des ACSM (tensions du détecteur, ajustement de l'AirBeam, débit, filaments, profils des spectres de masse ...), deux types de procédure d'étalonnage ont été appliquées à chaque ACSM :

- la procédure dite « Standard », consistant à mesurer uniquement les masses (m/z) concernées par la fragmentation des composés chimiques utilisés pour la calibration, i.e., le nitrate, le sulfate et l'ammonium. Cette procédure est celle qui a été appliquée jusqu'à présent pour l'étalonnage des ACSM. Cette procédure était celle préconisée jusqu'ici par le constructeur, mais semblait relativement peu satisfaisante pour la mesure du RIE SO₄ aux vues des tests réalisés lors de la campagne de comparaison inter laboratoires (CIL) des ACSM du programme européen ACTRIS.⁶ Les recommandations LCSQA était depuis lors de configurer le RIE SO₄ avec sa valeur par défaut égale à 1,2.³
- Une nouvelle procédure, élaborée suite aux travaux de la CIL ACTRIS du printemps 2016, consistant à mesurer l'ensemble des masses (m/z) en utilisant le mode d'acquisition dédiée à la mesure à l'air ambiant. Cette procédure permet notamment d'accéder à une nouvelle mesure du RIE SO₄. Il est à noter que le constructeur Aerodyne a proposé en décembre 2017 une évolution du logiciel qui permet d'appliquer cette procédure.

Enfin, les ACSM ont été laissés en fonctionnement, du 19 au 29 mai, en parallèle pour la mesure de l'air ambiant. L'objectif était ici de comparer les performances des ACSM après étalonnage et de discuter des résultats des deux méthodes d'étalonnage.

⁶ Crenn et al ; Atmos. Meas. Tech., 8, 5063–5087, 2015.

4. COMPARAISON DES MESURES DES ACSM AASQA REALISEES AVANT ETALONNAGE

4.1 Comparaison des mesures ACSM à l'air ambiant réalisées entre le 11 et le 15 Mai 2017.

Sur les 6 ACSM installés avant le 11 mai (cf. Figure 1), seuls cinq instruments ont pu participer à cette comparaison pré-étalonnage. L'ACSM n°5 n'a pas été intégré aux résultats car il ne disposait pas de coefficient d'étalonnage. Le filament de cet instrument avait dû être changé quelques semaines avant la campagne. Il convient de noter également que le ToF-ACSM n°7 a été installé en station de mesure en janvier 2017 et n'avait pas fait l'objet d'un étalonnage par le LCSQA avant la campagne. Les paramètres proposés initialement par le constructeur ont été utilisés pour cet instrument.

La Figure 6 présente les mesures d'OM, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^- obtenues par les ACSM n°1, 3, 4, 6 et 7 dans l'air ambiant entre le 11 et le 15 Mai 2017. Les zones pleines représentent une plage d'un écart-type au-dessus et en dessous de la moyenne des instruments.

La moyenne et l'écart-type ont été calculés pour chaque point de mesure et pour chaque espèce chimique à partir des mesures des Q-ACSM n°1, 2, 4 et 6. Le TOF-ACSM n°7 n'a pas été utilisé pour les calculs statistiques puisque ses mesures s'écartaient nettement des quatre autres instruments.

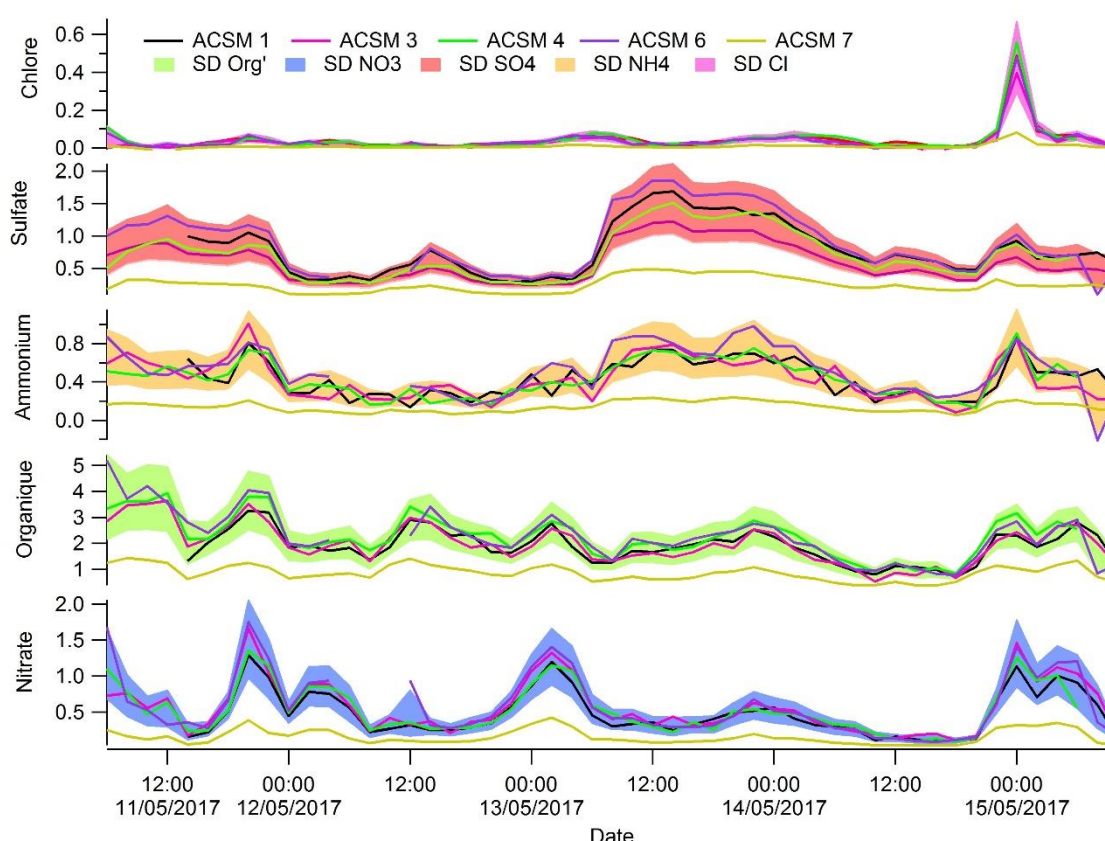


Figure 6 : Evolution temporelle (moyenne 2h) des espèces chimiques mesurées par les cinq ACSM entre les 11 et 15 Mai 2017. Les zones colorée (notées SD) représentent une plage de plus ou moins un écart-type autour de la moyenne.

La Figure 6 montre une bonne cohérence des mesures des ACSM n° 1, 3, 4 et 6 pour chaque espèce chimique. En effet, les mesures ne s'écartent pas de plus d'un écart-type de la moyenne des instruments. Les mesures de l'ACSM n°7 sont nettement inférieures à la moyenne des quatre autres instruments, probablement à cause de mauvais paramètres d'étalonnages.

Les mesures de nitrate, de matière organique et de chlore des ACSM n° 1, 3, 4 et 6 sont très cohérentes, traduisant une homogénéité du paramètre d'étalonnage principale de chaque ACSM : l'efficacité d'ionisation (IE).

Malgré les faibles concentrations mesurées, la même constatation peut être faite pour les mesures d'ammonium, traduisant l'homogénéité des RIE NH_4 de ces quatre instruments.

Les concentrations de sulfate ne s'écartent pas de plus d'un écart-type de la moyenne, néanmoins elle semble plus dispersée que les mesures des autres espèces. Cette plus grande dispersion peut s'expliquer par le fait que les RIE SO_4 ont été fixés à leur valeur par défaut (RIE $\text{SO}_4 = 1,2$).

Chaque espèce chimique mesurée par ACSM a ensuite été comparé à la moyenne des ACSM participants. La Figure 7 présente les comparaisons des mesures du nitrate par rapport à la moyenne des instruments.

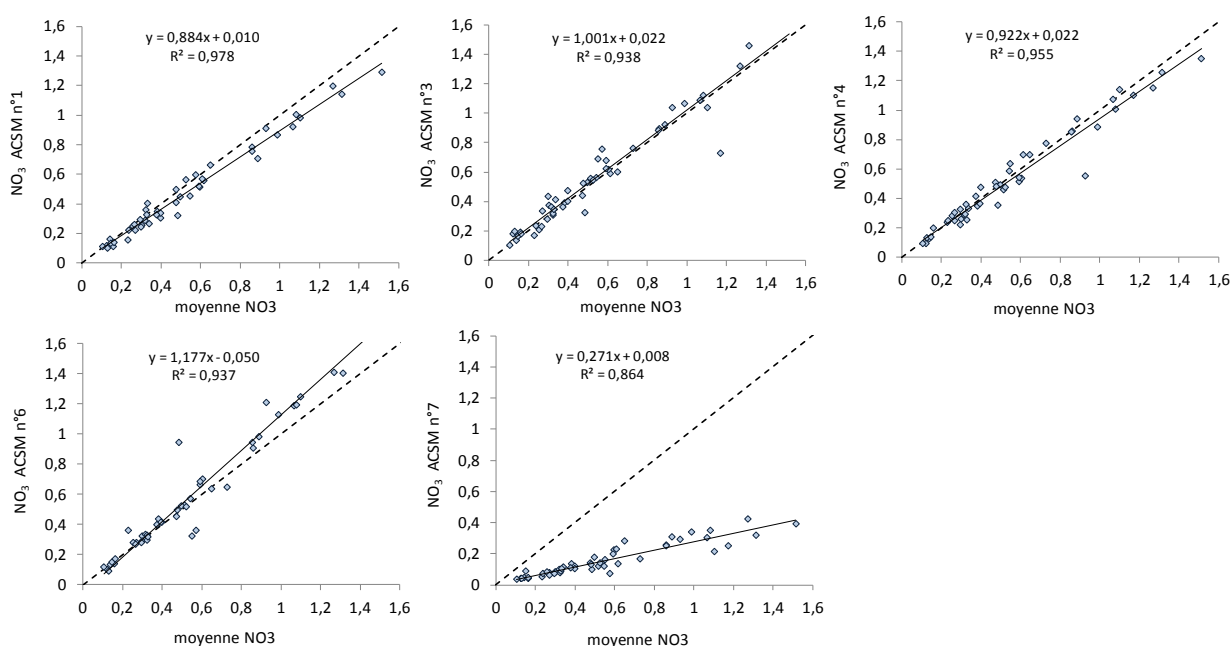


Figure 7 : Concentration de nitrate de chaque ACSM par rapport à la moyenne des instruments n°1, 3, 4 et 6.

Les mêmes graphiques ont été tracés pour chaque espèce chimique et sont présentés en Annexe 1. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1. Il présente les coefficients directeurs des droites obtenues pour chaque espèce chimique mesurée.

Tableau 1 : Comparaison des ACSM par rapport à la moyenne des mesures. Coefficient directeur de la droite de corrélation $y=ax+b$.

	NO3	OM	NH4	SO4	Cl
Q-ACSM 1	0,88	0,9	0,87	1,02	1
Q-ACSM 2	x	x	x	x	x
Q-ACSM 3	1	0,92	1	0,78	0,83
Q-ACSM 4	0,92	0,98	0,93	0,95	1,16
Q-ACSM 5	x	x	x	x	x
Q-ACSM 6	1,17	1,13	1,18	1,25	1
TOF-ACSM 7	0,27	0,34	0,24	0,29	0,17

4.2 Discussion

L'ensemble des résultats de la comparaison pré-étalonnage présentés dans le tableau 1 ont montré que les mesures des Q-ACSM n°1, 3 4 et 6 étaient assez peu dispersées pour l'ensemble des espèces chimiques. Ceci tend à démontrer l'homogénéité des paramètres d'étalonnage à savoir l'efficacité d'ionisation IE et de l'efficacité d'ionisation relative de l'ammonium RIE NH₄.

Dans le cadre de ses actions QA/QC le LCSQA-INERIS a également proposé aux AASQA disposant d'un ACSM de comparer les mesures par ACSM avec celles obtenues par analyse chimique des particules prélevées sur filtres dans la fraction PM₁ au cours de l'hiver 2016-17. Ces résultats sont présentés en Annexe 2. Ils permettent de mettre en perspective les résultats de la campagne de comparaison présentée ici, en validant notamment la justesse des mesures en concentration massique (µg/m³).

En particulier, ils confirment que la justesse des Q-ACSM n° 3, 4 et 6 était déjà satisfaisante début 2017 pour le nitrate, la matière organique, l'ammonium et le chlore. Ces résultats confirment la justesse des valeurs des efficacités d'ionisation (IE) mais aussi des RIE NH₄.

Concernant le sulfate, les résultats des comparaisons entre les moyennes journalières des Q-ACSM et les mesures sur filtres ont montré, assez nettement dans les quatre exemples, une sous-estimation des mesures des Q-ACSM pour cette espèce. De manière cohérente, les résultats de la campagne de comparaison ont montré une grande dispersion des mesures SO₄ causée par les valeurs constantes des RIE SO₄ (fixés à 1,2).

Une valeur expérimentale des RIE SO_4 (applicable à la période pré-étalonnage) a été calculée à partir des résultats des comparaisons entre les moyennes journalières des Q-ACSM et les mesures sur filtres. Il est en effet possible d'évaluer ce RIE en corrigeant la valeur par défaut du RIE SO_4 (égale à 1,2) par les rapports des pentes de sulfate et de nitrate. Ce calcul nécessite impérativement que les résultats des comparaisons des mesures ACSM et des mesures sur filtres soient cohérentes et fiables, supposant notamment que les espèce semi-volatile n'aient pas été perdues par évaporation.

Le Tableau 2 présente les résultats de ce calcul. L'ACSM n°2 n'a pas été inclus car l'hypothèse de la volatilisation n'a pas pu être vérifiée.

Tableau 2 : Calcul des RIE SO_4 à l'aide des résultats des mesures réalisées sur filtres.

	Pente NO_3	Pente SO_4	RIE SO_4 expérimental
ACSM n°3	0,94	0,43	$1,2 \cdot (0.43/0.94) = 0.55$
ACSM n°4	0,89	0,62	$1,2 \cdot (0.62/0.89) = 0,83$
ACSM n°6	1,08	0,62	$1,2 \cdot (0.62/1.08) = 0,57$

5. ETALONNAGE DES Q-ACSM : APPLICATION D'UNE NOUVELLE METHODE POUR LA DETERMINATION DES EFFICACITE D'IONISATION (IE) ET EFFICACITE D'IONISATION RELATIVE (RIE) DE L'AMMONIUM ET DU SULFATE

5.1 Méthode d'étalonnage « standard » des Q-ACSM : prise en compte des masses m/z d'intérêt

La procédure d'étalonnage utilisée jusqu'ici consistait à enregistrer le signal des Q-ACSM en ne considérant que les masses concernées par la fragmentation du nitrate d'ammonium et du sulfate d'ammonium.

- Pour le nitrate d'ammonium : le signal de nitrate est calculé égale à la somme des signaux des masses 30 et 46 ($\text{NO}_3 = \text{NO} + \text{NO}_2$) et le signal d'ammonium comme la somme des masses 15, 16 et 17 ($\text{NH}_4 = \text{NH} + \text{NH}_2 + \text{NH}_3$)
- Pour le sulfate d'ammonium : le signal de sulfate est calculé égale à la somme des signaux des masses 48, 64, 80, 96 ... ($\text{SO}_4 = \text{SO} + \text{SO}_2 + \text{SO}_3 + \text{HSO} + \text{H}_2\text{SO} + \dots$) et le signal d'ammonium comme la somme des masses 15, 16 et 17 ($\text{NH}_4 = \text{NH} + \text{NH}_2 + \text{NH}_3$)

La prise en compte des masses d'intérêt permettent de réaliser les étalonnages rapidement. En effet, dans ce cas, l'acquisition du signal est beaucoup plus rapide que pour une mesure de l'air ambiant pour laquelle toutes les masses (m/z) doivent être scannées par le détecteur.

Le RIE SO_4 obtenu avec cette méthode est considéré comme non satisfaisant depuis la CIL ACTRIS 2013. Le RIE SO_4 est depuis configuré avec sa valeur par défaut égale à 1,2.

5.2 Méthode d'étalonnage en « mode d'acquisition » des Q-ACSM : scan de toutes les masses (m/z)

Des expériences menées lors de la CIL ACTRIS 2016 ont permis de montrer que la mesure de toutes les masses (m/z) lors des étalonnages, et pas seulement celles concernées par la fragmentation des espèces, permettait d'accéder à des RIE différents, notamment pour la mesure des RIE SO_4 . L'obtention de différentes valeurs de RIE selon le type de scan appliqué (partiel ou intégral) pourrait être liée au fait que les scans trop rapides ne permettent pas aux espèces de se vaporiser entièrement pendant le temps de l'acquisition.

Une nouvelle procédure consiste donc à réaliser les acquisitions d'étalonnage en paramétrant le détecteur comme pour des mesures à l'air ambiant, c'est-à-dire en réalisant le scan de l'intégralité des masses (m/z). La réalisation de cet étalonnage selon cette approche est beaucoup plus longue puisque l'acquisition d'un point de mesure dure une minute contre quelques secondes dans le cas précédent.

La Figure 8 présente un exemple d'application de cette méthode d'étalonnage. Le dispositif d'étalonnage présenté dans la section 2.2 a été utilisé pour générer successivement différents niveaux de concentration de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium.

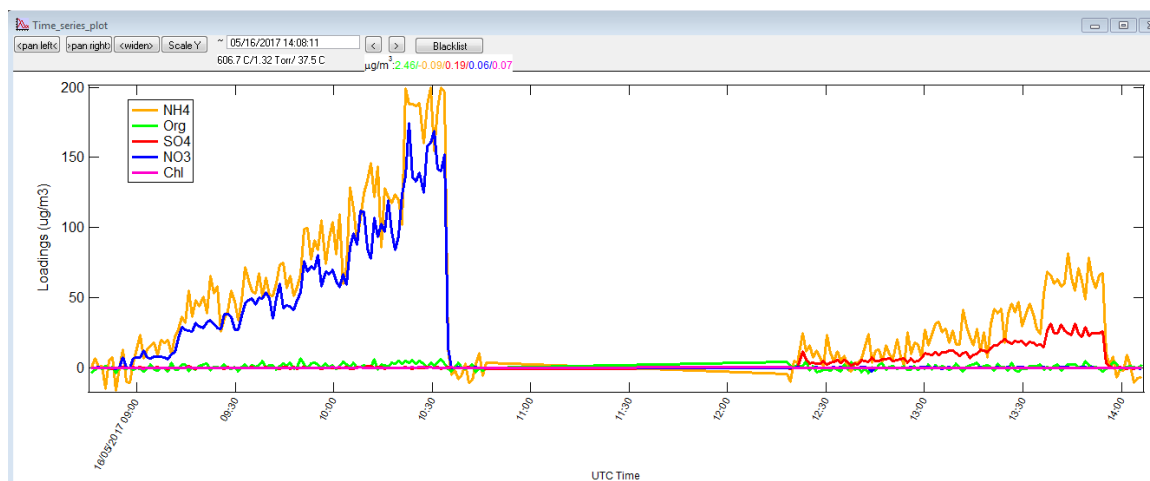


Figure 8 : Mesure Q-ACSM de particules de nitrate d'ammonium (à gauche) et de sulfate d'ammonium (à droite) générées par le dispositif expérimental d'étalonnage présenté dans la section 2.2.

Les paramètres d'étalonnages IE et RIE sont ensuite calculés à partir de ces acquisitions et des données de concentration en nombre mesurées par le compteur optique.

***Note :** Le ToF-ACSM n'est pas concerné par la mise à jour de la procédure d'étalonnage. En effet, celui-ci ne réalise pas de scan des masses (m/z). Celles-ci sont séparées grâce à l'utilisation d'un spectromètre de masse à temps de vol. Ainsi, le module d'étalonnage proposé par le logiciel du ToF-ACSM (« Acquility ») n'utilise pas un autre mode d'acquisition que celui utilisé pour les mesure à l'air ambiant.*

5.3 Paramètres d'étalonnage obtenus avec les deux méthodes

5.3.1 Efficacité d'ionisation : IE

Tableau 3 : Efficacité d'ionisation IE (ou RF) obtenus avec les deux méthodes pour chaque ACSM participant.

	Méthode standard		Mode acquisition		Facteur multiplicatif des rapports IE/AB _{ref}
	IE (10^{-11}) (A/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ABref (10^{-7}) (A)	IE (10^{-11}) (A/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ABref (10^{-7}) (A)	
Q-ACSM n°1	3,19	10,1	2,96	9,9	1,06
Q-ACSM n°2	3,89	9,95	3,78	9,87	1,02
Q-ACSM n°3	3,21	11,6	2,86	11,1	1,07
Q-ACSM n°4	4	10,3	4,13	10,2	0,96
Q-ACSM n°5	2,38	9,91	2,34	9,89	1,02
Q-ACSM n°6	3,9	9,9	3,89	10	1,01
TOF-ACSM n°7	175,2 (ion/pg)	255736,2 (ion/s)	x		x

Le Tableau 3 présente les résultats des coefficients d'étalonnage principaux (IE ou RF) obtenus pour chaque ACSM ainsi que les valeurs d'Airbeam de référence associée (AB_{ref}). La comparaison entre deux facteurs d'étalonnage doit se faire en considérant les rapports IE/AB_{ref} . Ce rapport est reporté dans la colonne de droite du Tableau 3.

Les valeurs des rapports IE/AB_{ref} obtenus avec les deux méthodes sont relativement proches puisqu'elles sont comprises entre 0,96 et 1,06 pour l'ensemble des Q-ACSM. Nous n'observons pas d'augmentation ou de diminution systématique du paramètre d'étalonnage des Q-ACSM d'une méthode à l'autre. Les différences s'expliquent plus par les incertitudes de répétabilité de la procédure que par une différence systématique qui serait induite par les procédures d'étalonnage.

En conclusion, aucune différence notable n'a été retenue ici entre les deux approches pour la détermination de IE (ou RF). Elles sont considérées équivalentes bien que la première soit plus rapide à mettre en œuvre.

5.3.2 Efficacités d'Ionisation Relative : RIE NH_4 et RIE SO_4

Les Tableau 4 et 5 présentent respectivement les valeurs des RIE NH_4 et RIE SO_4 obtenues avec les deux méthodes d'étalonnage.

Tableau 4 : Résultats d'étalonnage des RIE NH_4 pour les deux procédures d'étalonnage appliquées.

	Méthode standard	Méthode « Mode acquisition »	Evolution du RIE
Q-ACSM n°1	6,48	5,22	-21,2%
Q-ACSM n°2	5,92	4,61	-23,4%
Q-ACSM n°3	6,89	5,56	-19,7%
Q-ACSM n°4	5,83	4,67	-20,1%
Q-ACSM n°5	5,67	4,84	-15,2%
Q-ACSM n°6	6,23	4,86	-24,7%
TOF-ACSM n°7	3,35	x	x

Les RIE NH_4 déterminés avec la méthode en « mode acquisition » sont en moyenne 20 % plus faibles que ceux obtenus en méthode standard.

Tableau 5 : Résultats d'étalonnage des RIE SO₄ avec la nouvelle procédure d'étalonnage.

	Méthode « Mode acquisition »	Evolution du RIE par rapport à la valeur par défaut 1,2
Q-ACSM n°1	0,92	-21,2%
Q-ACSM n°2	0,67	-23,4%
Q-ACSM n°3	0,55	-19,7%
Q-ACSM n°4	0,75	-20,1%
Q-ACSM n°5	0,91	-15,2%
Q-ACSM n°6	0,78	-24,7%
TOF-ACSM n°7	0,98	x

Les valeurs des RIE SO₄ sont compris entre 0,55 et 0,98 avec la méthode en « mode acquisition ».

Ces valeurs de RIE peuvent être comparées aux valeurs expérimentales reportées dans le Tableau 2. Les valeurs expérimentales des ACSM n°3 et 4, égales respectivement à 0,55 et 0,83, sont très proches de celles rendues par la nouvelle procédure d'étalonnage. Celle de l'ACSM n°6, égale à 0,57, s'en éloigne un peu plus ; néanmoins il faut rappeler que cet instrument présentait une quantité de point expérimentaux très faible.

Il faut noter que depuis la réalisation de cette campagne d'étalonnage, le logiciel du Q-ACSM a été modifié pour que cette nouvelle procédure puisse être appliquée relativement facilement. L'annexe 3 présente les résultats de la mise en œuvre de cet procédure d'étalonnage à travers la dernière version du logiciel des Q-ACSM (ACSM_local 1.6.1.0). Il est intéressant de constater que les évolutions des paramètres d'étalonnages montrent les mêmes tendances que celles présentées ici.

6. COMPARAISON DES MESURES DES ACSM AASQA REALISEES APRES ETALONNAGE.

6.1 Validation des efficacités d'ionisation (IE)

A l'issue des opérations d'étalonnages, l'ensemble des sept ACSM participants ont été laissés en fonctionnement en air ambiant pendant 10 jours, du 19 au 29 mai 2018. L'objectif était alors de comparer les performances des ACSM après étalonnage.

La Figure 9 présente les évolutions temporelles des espèces chimiques qui ont un RIE constant et ne dépendent donc que de l'efficacité d'ionisation (IE) à savoir : le nitrate, la matière organique et le chlore.

Les résultats des sept participants sont reportés sur cette figure ainsi que l'écart-type des mesures calculées à partir des sept participants. Les bandes colorées représentent une largeur d'un écart-type au-dessus et en dessous de la moyenne des sept participants.

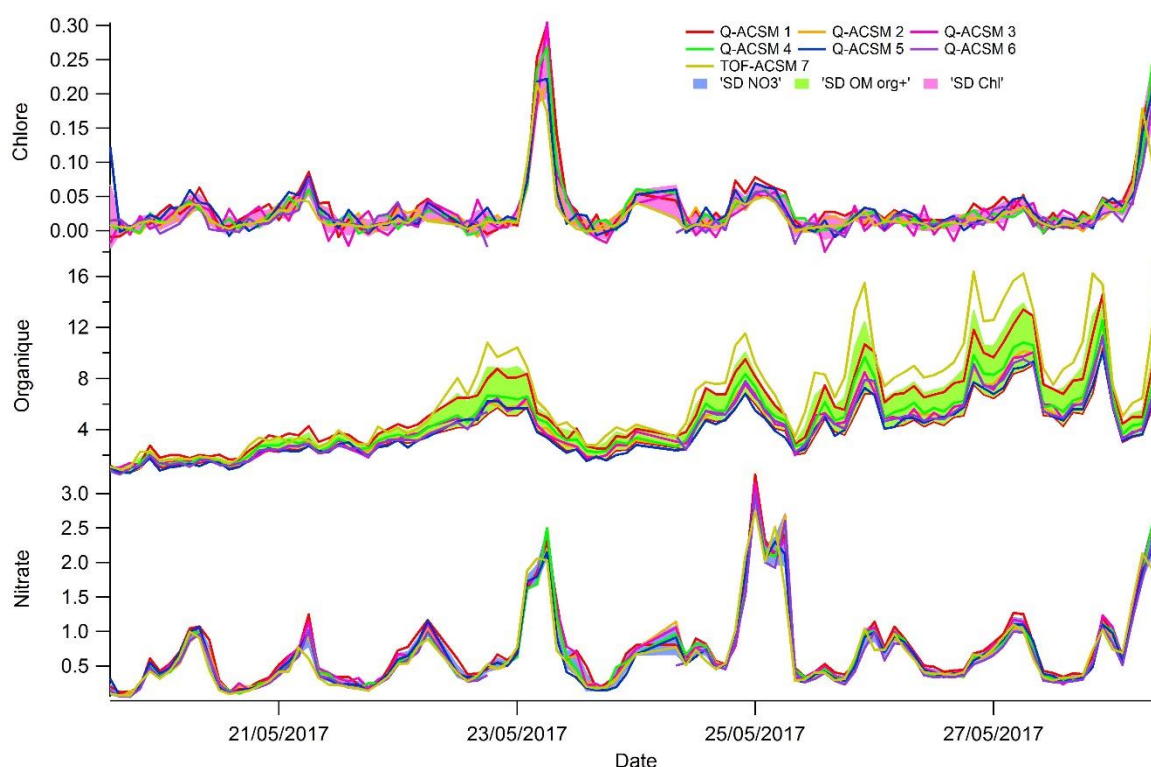


Figure 9 : Evolution temporelle (moyenne 2h) des espèces chimiques mesurées par les sept ACSM participant entre les 19 et 29 Mai 2017. Les zones colorées (notées SD) représentent une plage de plus ou moins un écart-type autour de la moyenne.

La Figure 9 montre une faible dispersion des mesures pour le nitrate ainsi que pour le chlore. Les valeurs d'écart-types sont faibles et assez peu visible sur le graphique.

Les concentrations de matière organique montrent des résultats similaires hormis pour deux ACSM (le Q-ACSM n°1 et le TOF-ACSM n°7) qui surestiment assez nettement les autres instruments.

Chaque espèce chimique mesurée par ACSM a ensuite été comparée à la moyenne de l'ensemble des ACSM participants. Pour illustration, la Figure 10 présente les comparaisons des mesures du nitrate par rapport à la moyenne de chaque instrument.

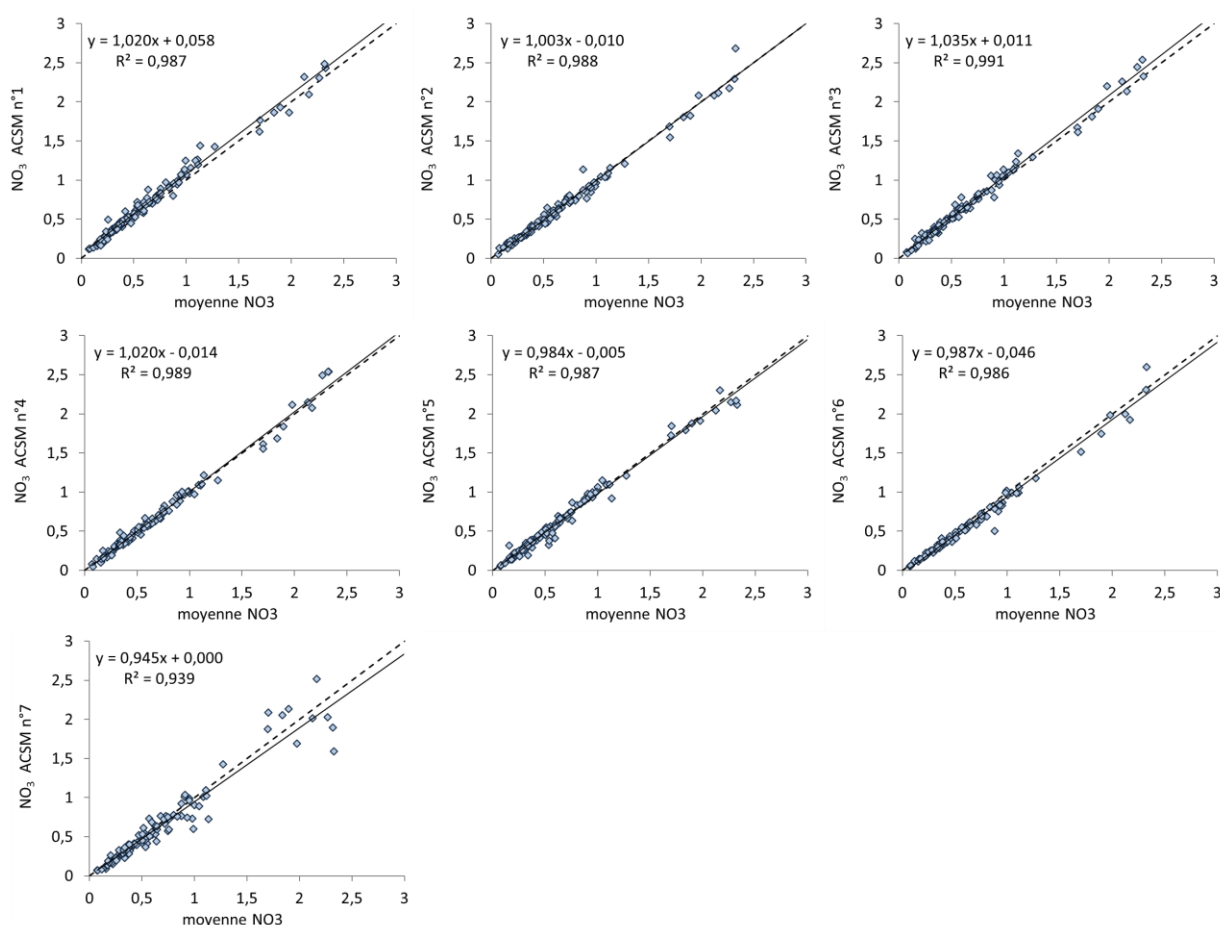


Figure 10 : Concentration de nitrate de chaque ACSM par rapport à la moyenne des 7 instruments.

Les mêmes graphiques ont été tracés pour la matière organique et le chlore et sont présentés en Annexe 4. Les résultats sont reportés dans le Tableau 6. Il présente les coefficients directeurs des droites obtenues pour chaque espèce chimique mesurée.

Tableau 6 : Comparaison des résultats de chaque ACSM à la moyenne des mesures pour les espèces chimiques à RIE fixe (NO₃, OM et Cl). Coefficient directeur de la droite de corrélation $y=ax+b$

	NO ₃	OM	Cl
Q-ACSM 1	1,02	1,13	1,19
Q-ACSM 2	1	0,87	0,89
Q-ACSM 3	1,03	0,86	1,09
Q-ACSM 4	1,02	0,96	1,08
Q-ACSM 5	0,98	0,8	0,97
Q-ACSM 6	0,99	0,86	0,87
TOF-ACSM 7	0,94	1,5	0,8

Le Tableau 6 confirme la bonne cohérence des mesures de nitrate et de chlore. Les pentes de matière organique montrent des résultats assez proches également hormis pour deux ACSM (le Q-ACSM n°1 et le TOF-ACSM n°7) qui surestiment les autres instruments. La surestimation de matière organique dans ces deux cas, n'est pas à relier à un problème d'étalonnage de l'IE. En effet, la comparaison des tableaux 1 et 6 montre l'amélioration de la dispersion du nitrate après l'étalonnage (avec des dispersions de pentes de 12% et 3% respectivement avant et après étalonnage). Ces écarts constatés sur les concentrations d'OM pour les ACSM n°1 et n°7 n'ont pu être élucidés à ce jour. Ils peuvent provenir de différences de réglage de paramètres intrinsèques des spectromètres de masse de chacun des deux instruments. A noter également que ce type de résultats a déjà été constaté pour d'autres ACSM lors des CILs ACTRIS, et que la communauté scientifique internationale travaille actuellement à mieux comprendre ce genre d'observation. Des expérimentations spécifiques seront notamment réalisées en ce sens lors de la campagne ACTRIS de Novembre 2018.

6.2 Validation des efficacités d'ionisation relative RIE

Les Q-ACSM ont été configurés avec les efficacités d'ionisation relatives d'ammonium et de sulfate (RIE) mesurés avec les deux méthodes d'étalonnage et reportés dans les tableaux 4 et 5.

La figure 11 présente les évolutions temporelles du sulfate et de l'ammonium pour chaque instrument configuré avec les anciens et les nouveaux RIE. Elle indique que la dispersion des mesures d'ammonium ne change pas avec la nouvelle méthode d'étalonnage bien que les valeurs de concentration soient 20% plus fortes. Les résultats reportés dans le Tableau 4 avaient mis en évidence la baisse des RIE NH₄ avec la nouvelle procédure d'étalonnage.

La dispersion des concentrations de sulfate, quant à elle, est largement modifiée par l'utilisation des RIE mesurées avec la nouvelle procédure d'étalonnage puisqu'elle passe de 22% à 13%. Il faut également noter l'augmentation des concentrations de sulfate liée à la diminution du RIE SO₄.

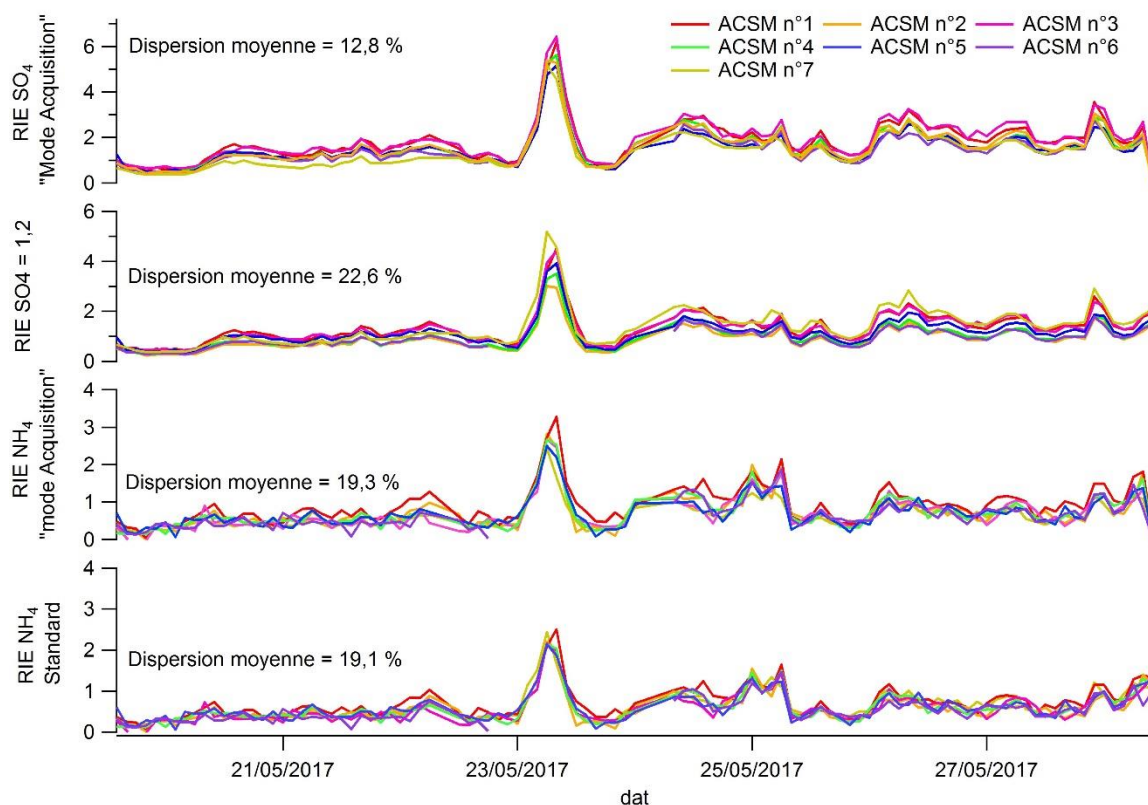


Figure 11 : Evolution temporelle (moyenne 2h) de l'ammonium et du sulfate mesurées par les sept ACSM participants entre les 19 et 29 mai 2017. Les concentrations d'ammonium et de sulfate ont été calculées avec les couples de valeur correspondant aux deux méthodes d'étalonnage et reportés dans de la section 5.3.2

6.3 Répartition des espèces

Comme le prévoit la théorie des ACSM (Q et TOF) (cf section 2.1) la répartition des espèces est impactée uniquement par la modification des efficacités d'ionisation relatives (RIE) ; l'efficacité d'ionisation (IE) s'applique quant à elle à toutes les espèces de la même façon.

Les RIE sont fixes pour le nitrate, la matière organique et le chlore. Ceci signifie qu'un défaut d'étalonnage d'IE ne change pas la répartition de ces trois espèces entre elles. Les RIE de l'ammonium et du sulfate doivent quant à eux être étalonnés, et leur modification impacte la répartition globale des espèces.

Les tableaux 7 et 8 présentent la répartition des espèces de chaque instrument calculée respectivement avec les RIE « standard » (avec notamment $RIE_{SO_4} = 1,2$) et les nouveaux RIE déterminés avec la méthode d'étalonnage utilisant le mode acquisition.

Tableau 7 : répartition des espèces pour chaque ACSM calculée avec la méthode d'étalonnage en « mode standard » sur la période du 19 au 29 mai 2017

	NO3	Org	NH4	SO4	Cl
ACSM 1	9,1%	66,6%	8,3%	15,6%	0,4%
ACSM 2	10,7%	66,4%	8,8%	13,7%	0,4%
ACSM 3	11,3%	66,5%	8,6%	13,3%	0,4%
ACSM 4	10,0%	67,3%	8,3%	14,0%	0,4%
ACSM 5	10,7%	61,5%	9,4%	17,9%	0,5%
ACSM 6	9,8%	67,6%	8,0%	14,2%	0,3%
ACSM 7	7,1%	71,3%	6,7%	14,7%	0,2%

Tableau 8 : répartition des espèces pour chaque ACSM calculé avec la méthode d'étalonnage en « mode acquisition » sur la période du 19 au 29 mai 2017

	NO3	Org	NH4	SO4	Cl
ACSM 1	8,5%	62,5%	9,6%	19,1%	0,4%
ACSM 2	9,4%	58,7%	9,9%	21,6%	0,4%
ACSM 3	9,6%	56,6%	8,9%	24,6%	0,4%
ACSM 4	9,1%	61,0%	9,4%	20,2%	0,4%
ACSM 5	10,0%	57,4%	10,2%	21,9%	0,5%
ACSM 6	9,0%	61,7%	9,2%	19,8%	0,3%
ACSM 7	7,1%	71,3%	6,7%	14,7%	0,2%

La Figure 12 présente la répartition des espèces moyennée à partir des valeurs des deux tableaux ci-dessus.

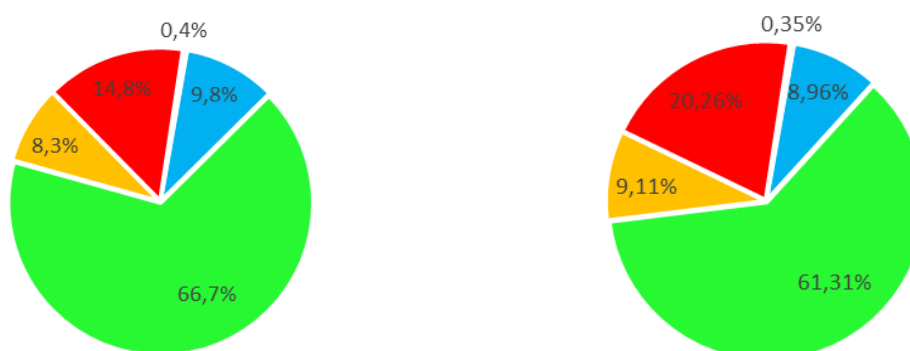


Figure 12 : répartition des espèces moyennée pour l'ensemble des instruments avec les paramètres d'étalonnage issus des deux méthodes et appliqués à la période du 19 au 29 mai 2017. A gauche : méthode standard ; à droite : méthode « mode acquisition »

La modification des RIE NH_4 et SO_4 change la répartition des espèces. Néanmoins, cette modification est assez faible puisque le sulfate et l'ammonium ne sont généralement pas les espèces les plus abondantes (en masse) dans l'air ambiant. Lorsque la matière organique et le nitrate sont majoritaires, la modification des RIE impacte peu la répartition globale des espèces.

LISTE DES ANNEXES

Annexes	Titres
Annexe 1	Comparaison des mesures ACSM à l'air ambiant réalisées entre le 11 et le 15 Mai 2017 : Graphes de corrélation des espèces chimiques
Annexe 2	Comparaison entre les mesures ACSM et des mesures par analyses chimiques réalisées sur des filtres prélevés dans la fraction PM ₁ pendant l'hiver 2016-2017
Annexe 3	Application à l'ACSM du SIRTa du nouveau protocole d'étalonnage mis à disposition par Aerodyne en décembre 2017
Annexe 4	Comparaison des mesures ACSM à l'air ambiant réalisées après étalonnage : Graphes de corrélation des espèces chimiques

ANNEXE 1 : COMPARAISON DES MESURES ACSM A L'AIR AMBIANT REALISEES ENTRE LE 11 ET LE 15 MAI 2017

Les figure 13, 14, 15 et 16 présentent respectivement les comparaisons des mesures de matière organique, d'ammonium, de sulfate et de chlore réalisées entre le 11 et le 15 mai 2017 par rapport à la moyenne des instruments.

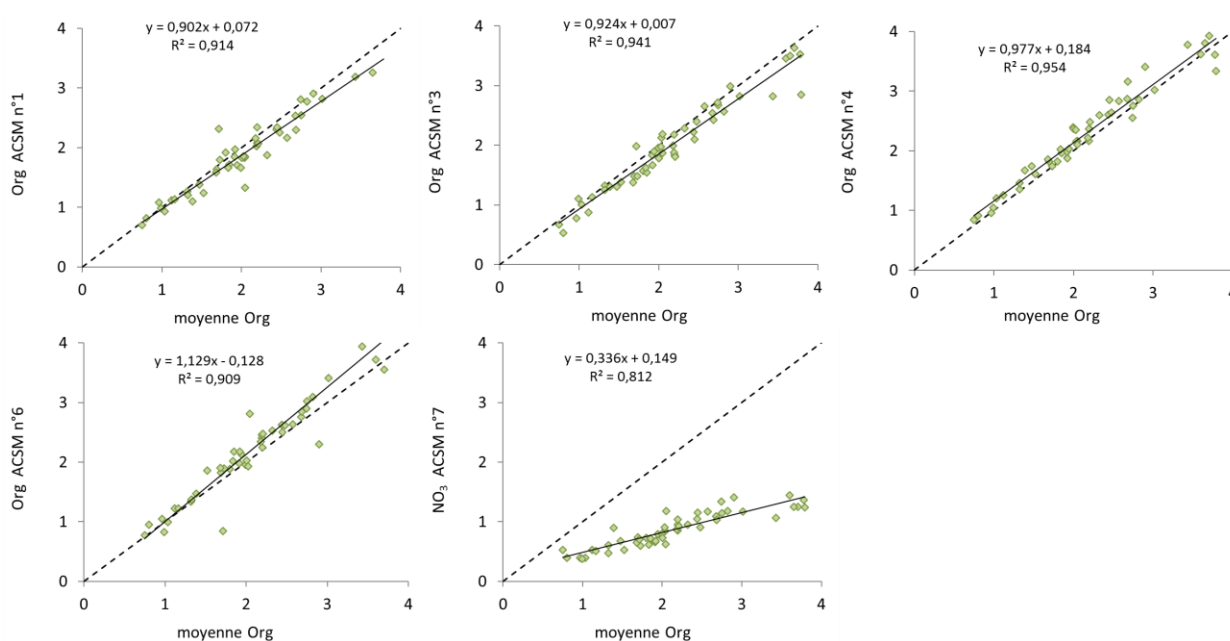


Figure 13 : Concentration de matière organique de chaque ACSM par rapport à la moyenne des instruments n°1, 3, 4 et 6.

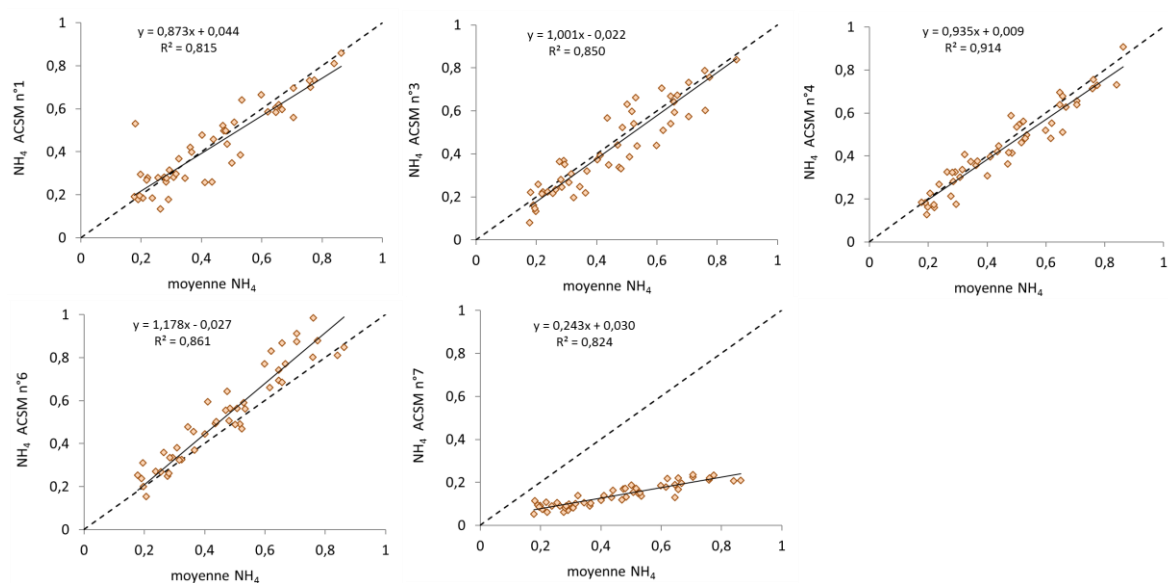


Figure 14 : Concentration d'ammonium de chaque ACSM par rapport à la moyenne des instruments n°1, 3, 4 et 6.

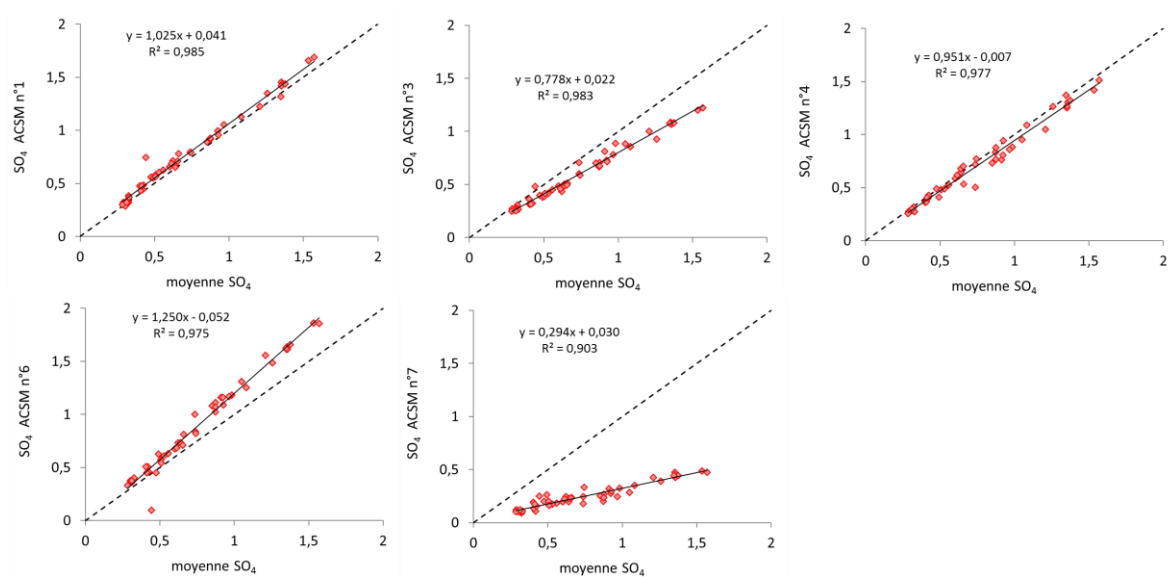


Figure 15 : Concentration de sulfate de chaque ACSM par rapport à la moyenne des instruments n°1, 3, 4 et 6.

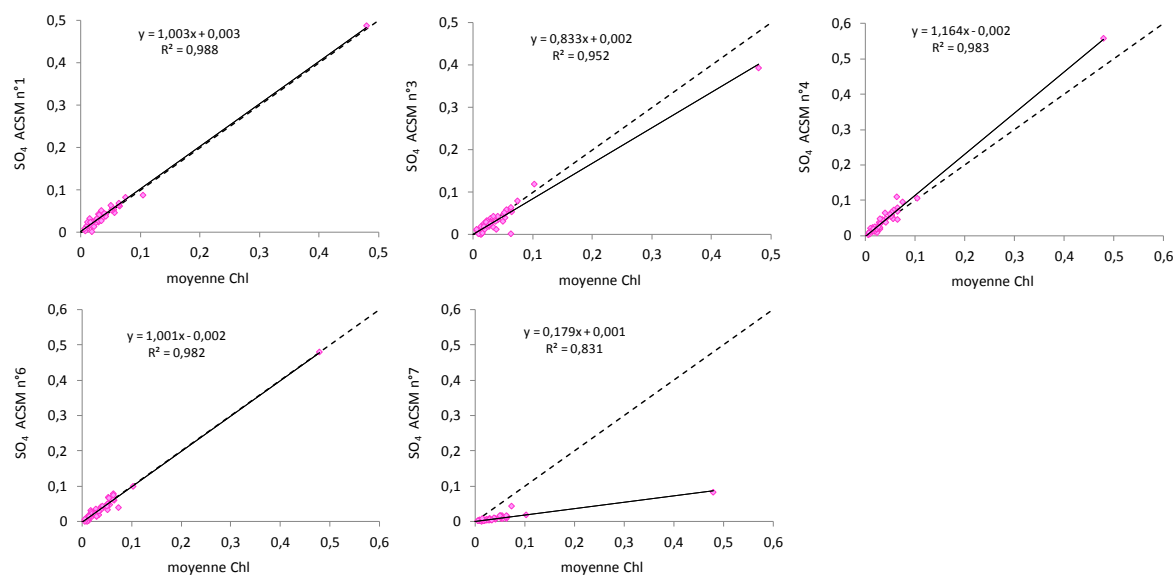


Figure 16 : Concentration de chlore de chaque ACSM par rapport à la moyenne des instruments n°1, 3, 4 et 6.

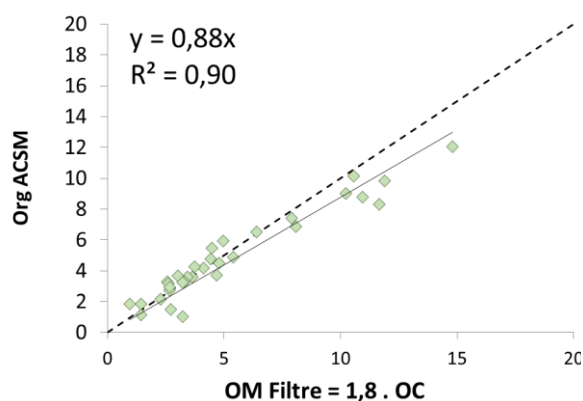
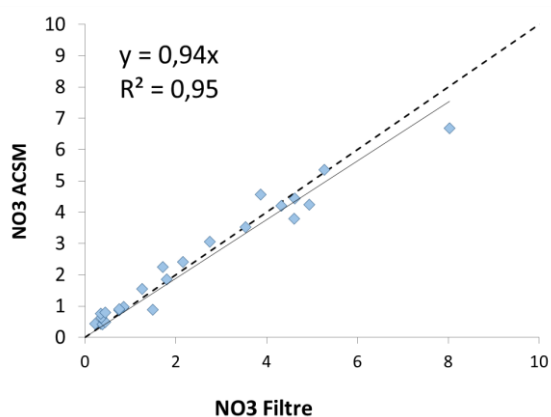
ANNEXE 2 : COMPARAISON ENTRE LES MESURES ACSM ET DES MESURES PAR ANALYSES CHIMIQUES REALISEES SUR DES FILTRES PRELEVES DANS LA FRACTION PM_1 PENDANT L'HIVER 2016-2017

Dans le cadre de ses actions QA/QC le LCSQA-INERIS a proposé aux AASQA disposant d'un ACSM de comparer les mesures de la composition chimique des particules de l'air obtenues par ACSM avec celles obtenues par analyse chimique des particules prélevées sur filtres dans la fraction PM_1 .

Le protocole a consisté à prélever les particules sur des filtres en Quartz, sur des périodes de temps de 24h, à l'aide d'un préleveur de type Leckel ou Partisol réfrigéré et équipé d'une tête de prélèvement PM_1 . Les espèces ioniques solubles (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^-) prélevées sur filtres ont été analysées par chromatographie ionique. Les concentrations de carbone organique (OC) ont été mesurées par analyse thermo-optique en transmission. Les mesures de matière Organique (OM) ont ensuite été calculées en considérant un ratio de $OM/OC = 1,8$.

Les résultats présentés ici correspondent à des mesures réalisées entre janvier et Avril 2017, c'est-à-dire en amont de la campagne d'étalonnage des ACSM présentée dans ce rapport. Les résultats d'analyse de la composition chimique des particules sur filtre PM_1 sont disponibles uniquement pour les ACSM n°2, 3, 4 et 6.

✓ Q-ACSM n°3



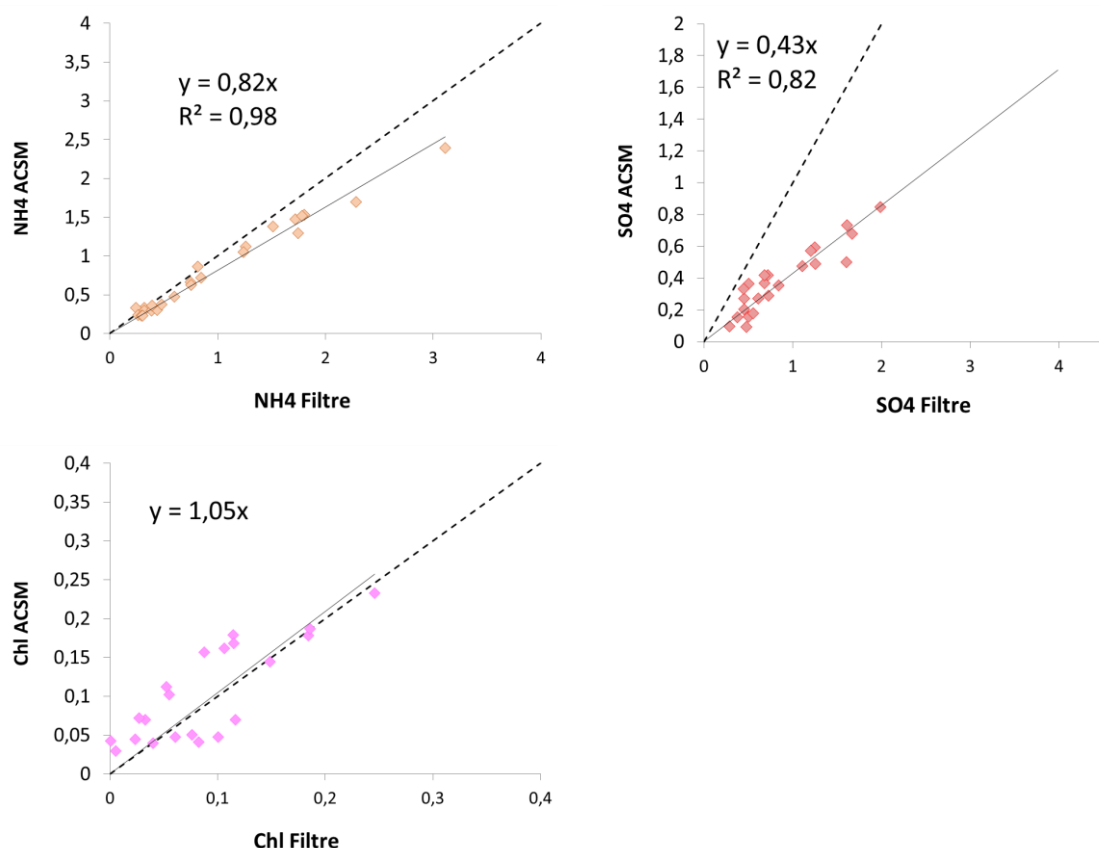


Figure 17 : Comparaison entre les mesures de l'ACSM n°3 moyennées sur 24h et des mesures de particules par analyse chimique de filtres prélevés dans la fraction PM_{10} (en $\mu g/m^3$) réalisée pendant l'hiver 2016-2017. Les lignes en pointillées représentent la pente $y=x$.

La Figure 17 présente la comparaison, pour chaque espèce chimique, entre les mesures sur filtres et les moyennes journalières du Q-ACSM n°3. Elle montre que les analyses des particules sur filtres et les mesures ACSM sont corrélées de façon linéaire, avec des coefficients directeurs proches de l'unité et de bons facteurs de corrélation, pour toutes les espèces hormis le sulfate.

Concernant cette dernière espèce, les mesures ACSM sous-estiment les mesures sur filtre assez nettement puisque la pente de corrélation est égale à 0,43. Pour les autres espèces chimiques, il est difficile d'observer des différences dans les coefficients directeurs étant données les incertitudes de mesure et le nombre relativement faible de points de concentrations élevées.

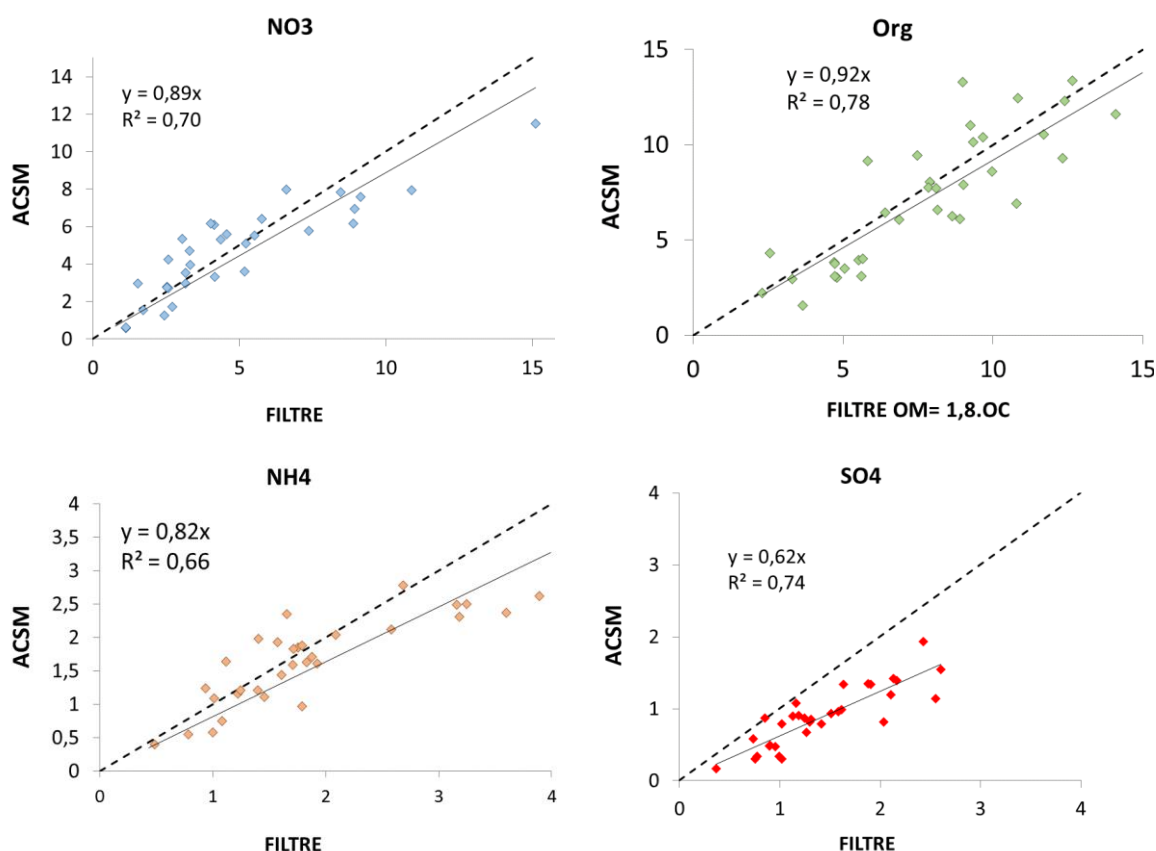
Nous pouvons néanmoins constater que les pentes de corrélations obtenues pour le nitrate, la matière organique et le chlore sont proches de 1. Les efficacités d'ionisation relatives (RIE) de ces espèces étant fixes, leurs justesses ne dépendent donc que de la bonne paramétrisation de l'efficacité d'ionisation (IE). Ceci permet de valider la justesse du paramètre d'étalonnage principale IE ainsi que des concentrations absolues renvoyées par cet ACSM.

La pente d'ammonium est un peu plus faible que celle du nitrate. Ceci peut laisser penser que le RIE est très légèrement surestimé. Néanmoins, comme énoncé ci-dessus, les incertitudes de mesure permettent difficilement de tirer des conclusions définitives de ce chiffre. Enfin, concernant les concentrations de sulfate, la valeur de la pente autour de 0,4 montre que le RIE SO_4 de cet ACSM pourrait être bien plus faible que 1,2 (i.e., environ d'un facteur deux).

En comparant ces résultats avec ceux de la comparaison pré-étalonnage présentés dans le tableau 1, il est possible d'observer que les concentrations de nitrate, de matière organique et d'ammonium mesurées par cet ACSM sont dans le même temps très proches de la moyenne des instruments et des mesures sur filtres. Cette observation permet de valider la justesse des mesures obtenues en station pendant l'hiver mais aussi pendant la campagne de mesure en mai. Elle valide donc les paramètres d'étalonnage IE et RIE NH_4 utilisés.

Cet ACSM est enfin celui qui sous-estime le plus le sulfate par rapport aux mesures sur filtres et qui possède la plus faible pente à l'issue de la comparaison des instruments reportées dans le Tableau 1.

✓ Q-ACSM n° 4



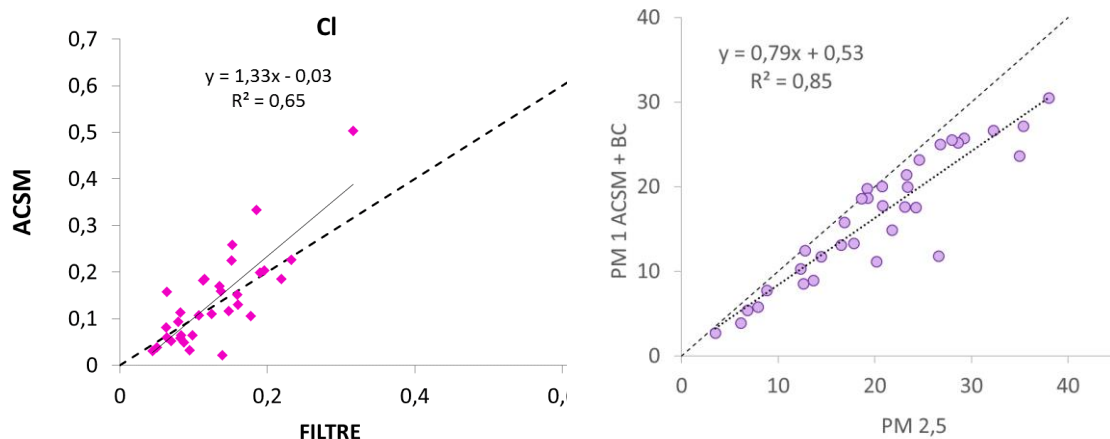


Figure 18 : Comparaison entre les mesures de l'ACSM n° moyennées sur 24h et des mesures de particules par analyse chimique de filtres prélevés dans la fraction PM₁ (en µg/m³) réalisée pendant l'hiver 2016-2017. Les lignes en pointillées représentent la pente y=x.

La Figure 18 présente la comparaison, pour chaque espèce chimique, entre les mesures sur filtres et les moyennes journalières du Q-ACSM n°4.

Les pentes de corrélation du nitrate, de matière organique, d'ammonium et du chlore sont ici assez satisfaisantes. Bien que les pentes de corrélation soient comprises entre 0,8 et 1,3 avec des facteurs de corrélation compris entre 0,7 et 0,8, la Figure 18 montre que les points expérimentaux sont globalement bien distribués autour de la pente y=x. Les valeurs expérimentales des pentes sont impactées par les points de concentrations les plus élevées. Ce changement de pente pour les hautes concentrations est moins visible pour la matière organique.

Comme dans l'exemple précédent les moyennes journalières du sulfate sous-estiment les mesures sur filtre assez nettement puisque la pente de corrélation est égale à 0,62.

La Figure 18 présente également une comparaison entre les mesures ACSM (dans la fraction PM₁) et les mesures réglementaires du PM_{2,5}. Les résultats montrent que les moyennes journalières ACSM évoluent linéairement avec les mesures PM_{2,5} tout en représentant environ 80% de ces derniers. Ce chiffre est cohérent et proche des rapports PM₁/PM_{2,5} attendus sur les sites de fond urbain.

La comparaison de ces résultats avec ceux de la comparaison pré-étalonnage présentés dans le tableau 1 montre que les concentrations mesurées de nitrate, de matière organique, d'ammonium et de chlore sont dans le même temps très proches de la moyenne des instruments (avec des pentes comprises entre 0,9 et 1) et des mesures sur filtres. Ceci permet de valider la justesse de mesures obtenues en station pendant l'hiver mais aussi pendant la campagne de mesure en Mai.

✓ Q-ACSM n°6

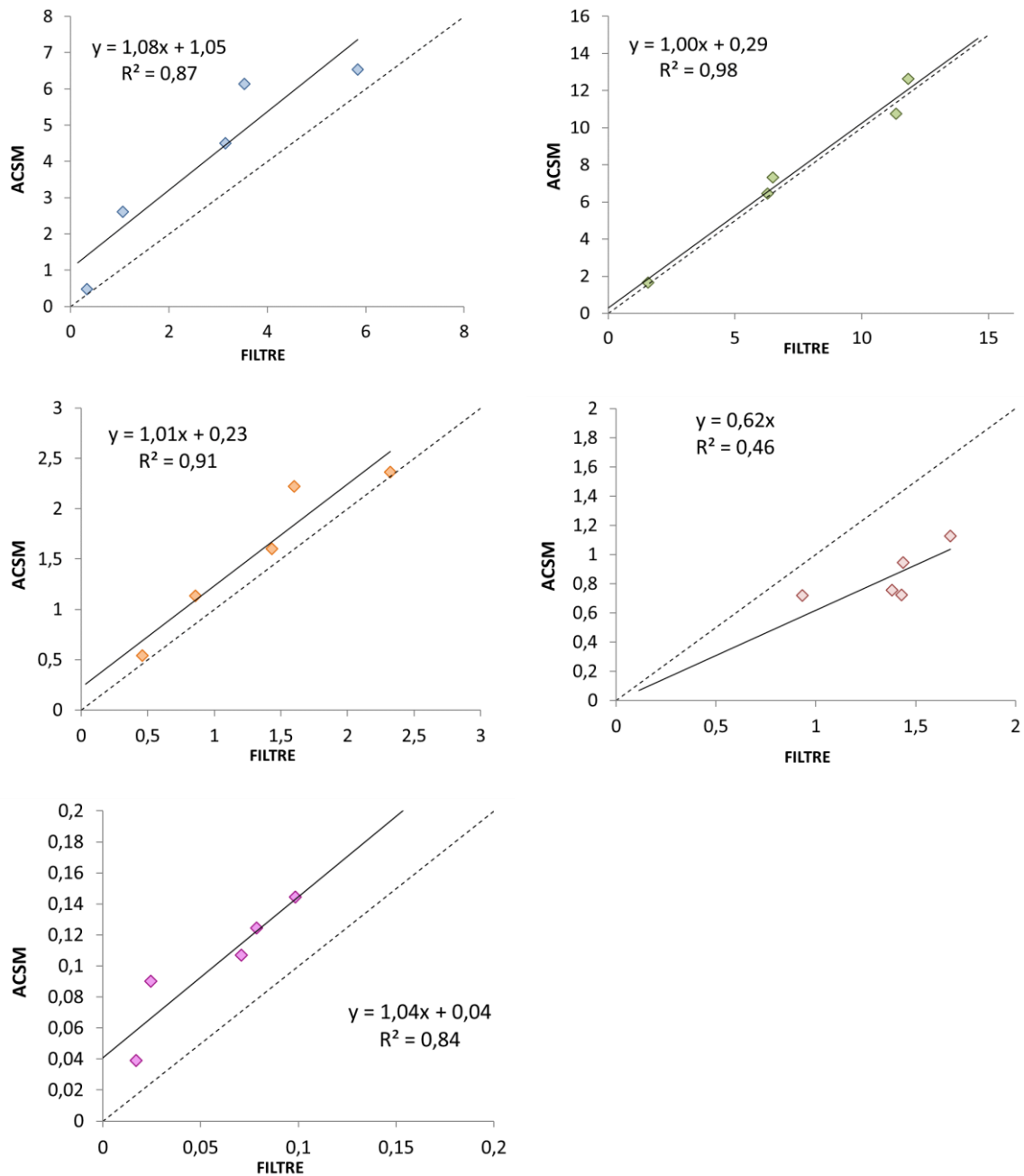


Figure 19 : Comparaison entre les mesures de l'ACSM n°6 moyennées sur 24h et des mesures de particules par analyse chimique de filtres prélevés dans la fraction PM_{10} (en $\mu g/m^3$) réalisée pendant l'hiver 2016-2017. Les lignes en pointillés représentent la pente $y=x$.

La Figure 19 présente la comparaison, pour chaque espèce chimique, entre les mesures sur filtres et les moyennes journalières du Q-ACSM n°6.

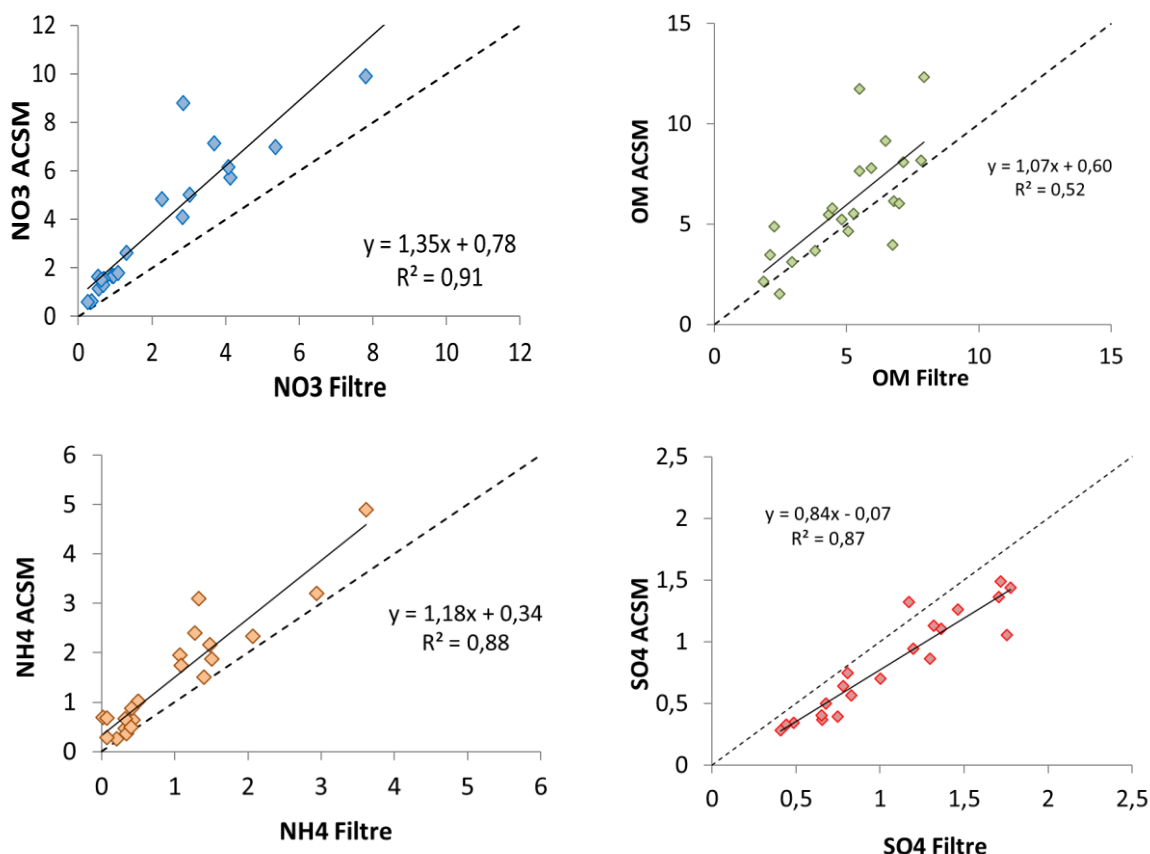
Sur cet instrument, il n'a pas été possible de récupérer beaucoup de données puisque celui-ci n'était pas configuré correctement. De plus, les concentrations de PM étaient très faibles sur la période de prélèvement. Les données ACSM ont donc été traitées pour les cinq jours présentant les concentrations les plus élevées.

Malgré le faible nombre de point de mesures reportées sur la Figure 19, les résultats montrent des tendances similaires au deux cas traités précédemment. Les analyses des particules sur filtres et les mesures ACSM sont corrélées de façon linéaire, avec des coefficients directeurs proches de l'unité et de bons facteurs de corrélation, pour toute les espèces hormis le sulfate. Pour ce dernier la pente est proche de 0,6.

La comparaison pré-étalonnage présentés dans le tableau 1 montrait une légère surestimation globale de cet instrument par rapport aux mesures des ACSM n°3 et 4. Il est difficile ici de mettre en perspective cette légère surestimation avec les résultats de la Figure 19 étant donné le faible nombre de points utilisés.

✓ Q-ACSM n°2

La Figure 20 présente la comparaison, pour chaque espèce chimique, entre les mesures sur filtres et les moyennes journalières du Q-ACSM n°2. Comme lors des trois exemples précédents, les mesures ACSM évoluent linéairement avec les concentrations mesurées sur filtres.



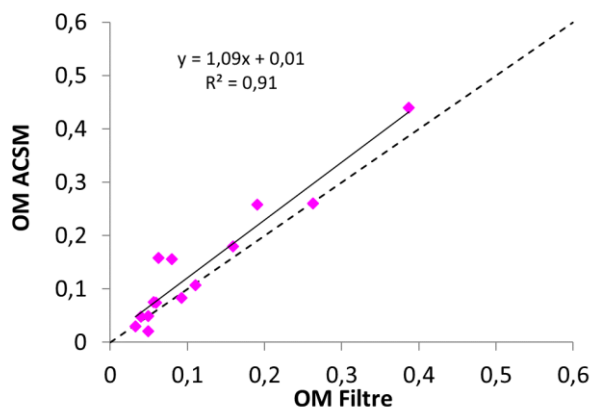


Figure 20 : Comparaison entre les mesures de l'ACSM n°2 moyennées sur 24h et des mesures de particules par analyse chimique de filtres prélevés dans la fraction PM₁ (en µg/m³) réalisée pendant l'hiver 2016-2017. Les ligne en pointillées représentent la pente $y=x$.

Les corrélations de nitrate, de matière organique et de chlore semblent montrer une légère surestimation des mesures ACSM par rapport à celles réalisées sur filtres laissant penser que l'efficacité d'ionisation (IE) de cet instrument puisse être légèrement sous-estimé sur la période des prélèvements. Néanmoins, il ne faut pas exclure la possibilité d'une volatilisation des espèces semi-volatiles (nitrate d'ammonium et chlorure d'ammonium) sur les filtres pendant le prélèvement. En effet, une telle volatilisation s'identifie en général par le fait que les pentes de corrélation du nitrate, de l'ammonium et du chlore sont plus importantes que celle de la matière organique moins volatile à température ambiante.

Les corrélations des concentrations d'ammonium montrent la même tendance que pour celles de nitrate, de matière organique et de chlore. Le RIE d'ammonium semble donc être correctement paramétré.

Enfin, comme lors des exemples précédents, les concentrations de sulfate mesurées par ACSM sont légèrement plus faibles que celle mesurées sur filtre. Le RIE SO₄ est probablement ici aussi surestimé.

Cet ACSM n'a pas participé à la campagne de comparaison pré-étalonnage. Il n'a donc pas été possible de confirmer cette surestimation potentielle par rapport aux autres instruments.

ANNEXE 3 : APPLICATION A L'ACSM DU SIRTÀ DU NOUVEAU PROTOCOLE D'ÉTALONNAGE MIS A DISPOSITION PAR AERODYNE EN DECEMBRE 2017

En décembre 2017, une modification du logiciel de pilotage des Q-ACSM a été proposée par le constructeur avec notamment la mise à disposition d'un nouveau module permettant de réaliser les étalonnages selon les deux méthodes reportées dans ce rapport.

Ce module d'étalonnage a été testé sur le Q-ACSM du LSCE en décembre 2017.

Les résultats sont reportés sur les deux figures ci-dessous.

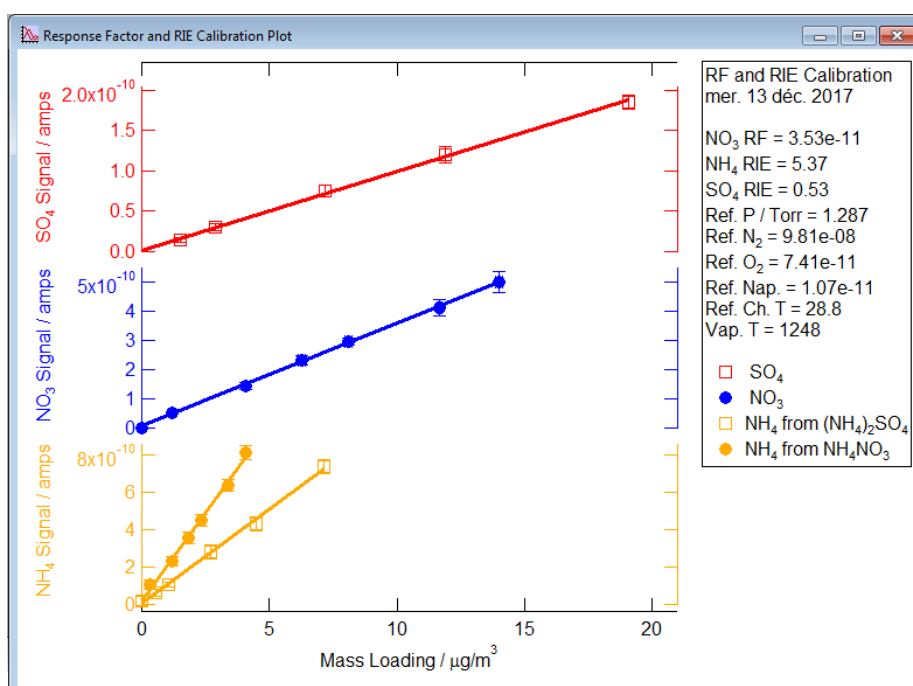


Figure 21 : Résultat de l'étalonnage du Q-ACSM du SIRTÀ (LSCE) avec les procédure « standard » utilisant les masses (m/z) d'intérêt.

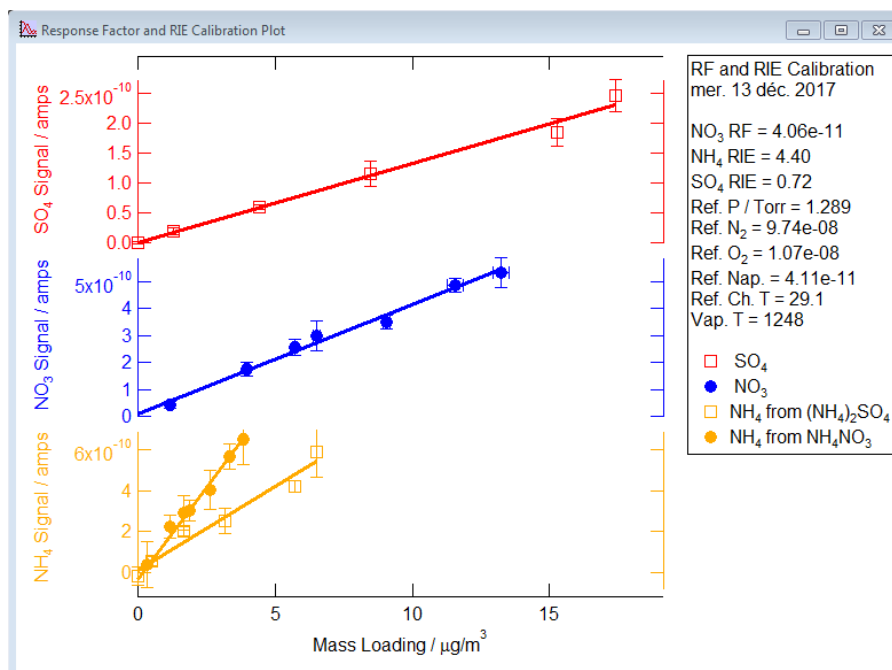


Figure 22 : Résultat de l'étalonnage du Q-ACSM du SIRTa (LSCE) avec les procédures en « mode acquisition » utilisant l'ensemble des masses (m/z) d'intérêt.

Les conclusions sont les mêmes que celles reportées à l'issue de la campagne d'étalonnage à savoir :

- L'IE est assez peu modifié et il est difficile d'attribuer un changement à l'incertitude de mesure ou à la méthode en elle-même. L'application systématique de cette nouvelle méthode sur les ACSM des AASQA en 2018 permettra d'obtenir plus d'information à ce propos.
- Le RIE NH_4 chute de 5,4 à 4,7 soit une décroissance de 13 %
- Le RIE SO_4 mesuré avec la nouvelle procédure est plus élevé qu'avec la méthode standard et inférieur à sa valeur par défaut fixé à 1,2. Les travaux antérieurs avaient montré que le RIE SO_4 calculé avec le module d'étalonnage « standard » renvoyait à des valeurs jugées trop faibles qui provoquait des surestimations des mesures de sulfates. Les RIE SO_4 était donc fixés à une valeur par défaut égale à 1,2. Les résultats de ce rapport ont montré que les RIE sont probablement plus faible que 1,2. La nouvelle procédure permet ici de mesurer une valeur de RIE plus faible que 1,2 et plus forte que ce qu'indique la méthode standard.

ANNEXE 4 : COMPARAISON DES MESURES DES ACSM AASQA REALISEES APRES ETALONNAGE

Les figures 23 et 24 présentent respectivement les concentrations de matière organique et de chlore obtenues après étalonnage des ACSM entre le 19 et le 29 Mai. Les concentrations de chaque ACSM sont présentés en fonction de la moyenne des 7 instruments

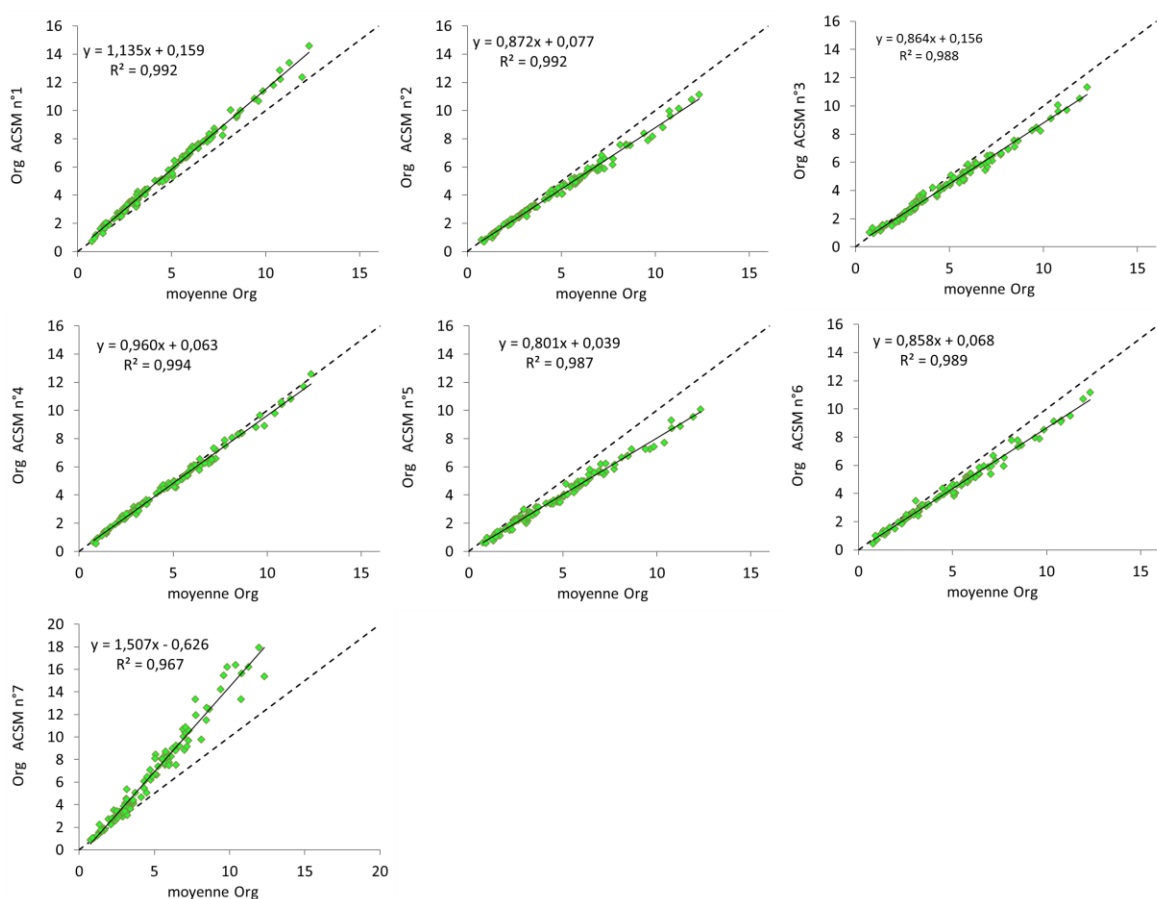


Figure 23 : Concentration de matière organique de chaque ACSM par rapport à la moyenne des 7 instruments

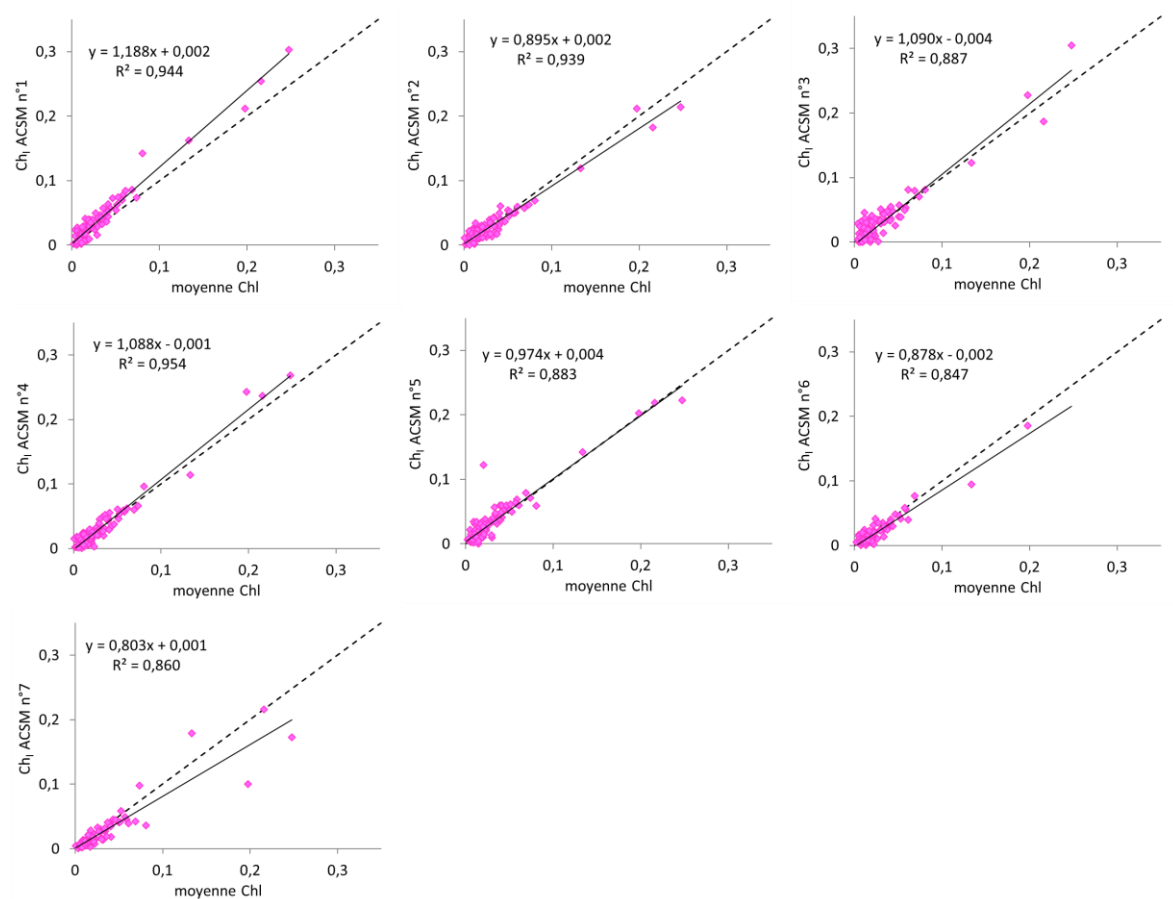


Figure 24 : Concentration de Chlore de chaque ACSM par rapport à la moyenne des 7 instruments



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org