



PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées 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 supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (MEDDE) 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 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.

RESUME

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) est un appareil de mesure très répandu au sein des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Il est capable de mesurer en continu la concentration massique des particules en suspension dans l'air (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ce qui le rend préférable à la méthode gravimétrique qui nécessite des analyses postérieures au prélèvement.

A l'heure actuelle, cet appareil est étalonné à l'aide de cales étalons raccordées au système international. Ces cales, de masses connues, permettent de vérifier aisément la constante d'étalonnage de l'appareil. Néanmoins, elles présentent deux inconvénients majeurs :

- Û Leur masse est de l'ordre de 80 mg alors que les concentrations massiques de particules dans l'air ambiant sont plutôt de l'ordre de quelques μg .
- Û Un tel étalonnage ne permet pas de prendre en compte tout le système de prélèvement en amont de la mesure de la masse.

Par conséquent, le LNE a proposé de **développer une méthode d'étalonnage en masse du TEOM qui tienne compte des particularités décrites ci-dessus** et qui consiste à :

- Û Injecter des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps d'une part, sur le filtre du TEOM en passant par le système de prélèvement (hors tête de prélèvement) et d'autre part, sur un filtre externe,
- Û Comparer les concentrations massiques mesurées par le TEOM avec les concentrations massiques « vraies » mesurées par la méthode de référence (méthode gravimétrique) sur le filtre.

De plus, cette méthode doit tenir compte des spécificités des AASQA, puisqu'elle doit pouvoir être facilement mise en œuvre directement par les AASQA dans les stations de mesure pour l'étalonnage de leurs TEOM.

L'étude menée en 2005 a consisté à réaliser une bibliographie afin de faire un choix entre différents générateurs de particules proposés en fonction de leurs performances métrologiques et des conseils des fabricants.

Ce choix s'est porté sur le générateur GFG 1000 de la société PALAS distribué par la société ECOMESURE.

Les essais réalisés en 2006 ont porté sur la caractérisation par la méthode gravimétrique de référence du générateur de particules GFG 1000, ce qui a permis de déterminer les valeurs des concentrations massiques de particules générées par le générateur de particules et de démontrer sa répétabilité, sa linéarité en fonction du temps et de la fréquence d'étincelles, ainsi que sa stabilité dans le temps. Cependant, ce générateur n'a pas pu être couplé avec le TEOM 50°C du LNE à cause d'un problème de colmatage trop rapide du filtre du TEOM 50°C.

L'étude 2007 a consisté à poursuivre les investigations pour résoudre le problème de colmatage en modifiant certains paramètres du TEOM 50°C, à savoir le débit et le temps de moyennage pour le calcul de la moyenne glissante et de la masse totale, ce qui a permis de ralentir considérablement le colmatage du filtre du TEOM 50°C. Les essais de couplage du générateur de particules avec le TEOM 50°C ont montré que certaines précautions devaient être prises pour obtenir un résultat fiable : de plus, un régulateur de débit massique (RDM) adéquat devait être utilisé, afin de réduire les incertitudes de mesure et notamment la répétabilité.

Suite à la mise en place des stations de référence pour les PM dans chaque AASQA pour pouvoir ajuster les données PM des autres stations de mesure, il a été demandé au LNE de réorienter l'étude sur l'étalonnage des analyseurs automatiques de particules en étudiant le TEOM-FDMS à la place du TEOM 50°C. **L'étude 2008** avait donc pour objectif de reprendre la procédure d'étalonnage développée pour le TEOM 50°C et basée sur l'utilisation du générateur de particules GFG-1000 (PALAS) afin de l'adapter au TEOM-FDMS. Cependant, en reprenant les essais avec le TEOM-FDMS, toutes les avancées des deux dernières années sur le TEOM 50°C ont dû être remises en question. En effet, cet appareil a des paramètres fixes pour son fonctionnement, et qui ne peuvent pas

être modifiés pour pouvoir le coupler avec le générateur GFG-1000 (PALAS). De ce fait, le filtre du TEOM-FDMS se colmatait rapidement avec une très petite quantité de particules.

Pour essayer de résoudre le problème, plusieurs hypothèses de génération de particules ont été émises et des essais ont été effectués pour chacune d'elles. Les résultats de ces essais montraient que le seul générateur compatible avec le TEOM-FDMS était le nébuliseur de brouillard salin AGK 2000 (PALAS) qui permet de générer des masses de particules compatibles avec la gamme d'étalonnage (0 à 1000 µg), sans colmatage prématuré du filtre du TEOM-FDMS. Des essais effectués sur deux exemplaires de ce modèle montraient que ces appareils étaient linéaires et répétables, mais leurs points faibles étaient leur répétabilité et leur reproductibilité dans le temps.

L'étude menée en 2009 a donc porté sur l'optimisation de la méthode d'étalonnage du générateur AGK 2000 (PALAS) et sur la réalisation de premiers essais de couplage entre ce générateur de particules et le TEOM-FDMS. Cette étude a permis de diminuer la répétabilité et la reproductibilité du protocole d'étalonnage du générateur AGK 2000 (PALAS) en utilisant un porte-filtre, un régulateur de débit massique (RDM) et des filtres de protection. De premiers essais de couplage de ce générateur avec un TEOM-FDMS montraient des écarts significatifs entre les masses délivrées par le générateur et celles mesurées par le TEOM-FDMS (de l'ordre de 10 %).

En début 2010, la procédure d'étalonnage a dû être repensée à la suite des résultats obtenus en 2009 et des échanges techniques avec l'INERIS notamment sur le taux d'humidité trop élevé de l'aérosol circulant dans le TEOM-FDMS et susceptible de l'endommager.

Les essais réalisés en 2010 ont essentiellement porté sur l'optimisation de la méthode de caractérisation du générateur de particules par impaction des particules délivrées par le générateur sur un filtre externe pesé sur une balance de précision (méthode gravimétrique). Les différents essais effectués ont permis d'affiner le montage et d'améliorer la procédure d'étalonnage du générateur AGK 2000 (PALAS). Il a été effectué des essais de reproductibilité qui ont consisté à générer des particules avec le générateur et à les impacter sur le filtre sur différents jours : les essais montraient toutefois une reproductibilité sur les masses de particules impactées sur le filtre relativement élevée de l'ordre de 10%.

De nouveaux essais de couplage du générateur avec le TEOM-FDMS du LNE conduisaient à des écarts compris entre 4% et 8% entre la masse moyenne de pesée du filtre de l'analyseur TEOM-FDMS et la masse moyenne lue sur l'analyseur TEOM-FDMS, ce qui semblait mettre en évidence un mauvais réglage de l'analyseur. L'écart entre la masse moyenne de pesée du filtre de l'analyseur TEOM-FDMS et celle du filtre du porte-filtre externe était de l'ordre de 3 % : cet écart étant plus faible que celui entre la masse moyenne de pesée du filtre du TEOM-FDMS et la masse moyenne lue, ceci tendait à confirmer l'hypothèse d'un dysfonctionnement de l'analyseur TEOM-FDMS.

A l'instar des essais en 2010, **les essais réalisés en 2012** ont essentiellement porté sur (1) l'utilisation et l'optimisation d'un nouveau générateur (Constant Output Atomizer, model 3076, TSI) permettant d'améliorer la stabilité temporelle de la génération d'aérosols, (2) la mise en place d'un nouveau porte-filtre externe permettant de caractériser le générateur de particules, (3) l'optimisation de la méthode d'étalonnage du TEOM-FDMS avec le générateur de particules.

La caractérisation de l'aérosol produit et la qualification du générateur, en mode « recirculation » et « non recirculation », en terme de répétabilité, de reproductibilité et de linéarité ont été effectuées grâce à un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) composé d'un analyseur à mobilité différentiel (DMA, modèle 3080, TSI) et d'un compteur de particules (CPC, modèle 3775, TSI). Le mode « recirculation » est apparu comme étant le plus approprié pour cette étude. Les essais ont montré une variation temporelle (sur 30 min) du chargement particulaire total comprise entre 58 et 86 µg/min. Les différents paramètres caractéristiques des distributions en nombre et en masse obtenues grâce au SMPS (concentrations, diamètre médian, diamètre moyen, diamètre modal) ont fait l'objet d'un traitement statistique en accord avec la norme ISO 5725-2. Les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité varient de 1 à 5% pour les différents paramètres pris en compte sauf pour le diamètre modal qui présente des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité de 11 et 17%.

Le générateur a été ensuite couplé à un nouveau porte-filtre externe. Des masses de KCl ont été générées et impactées sur des filtres type filtre TEOM placés dans ce nouveau porte-filtre. Des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité compris entre 2 et 5% ont été obtenus pour la mesure des masses pesées du filtre TEOM inséré dans le nouveau porte-filtre.

Dans le cadre du couplage du générateur avec le TEOM-FDMS, les masses de KCl lues sur le TEOM-FDMS ont été relevées à 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 minutes pour neuf essais réalisés sur trois jours. Pour chacune de ces expériences, la pesée des filtres TEOM a également été effectuée.

Ces nouveaux essais de couplage ont conduit à des écarts relatifs compris :

- ? entre 0,1 et 4,7% entre les masses lues sur le TEOM-FDMS et les masses pesées du filtre TEOM-FDMS ;
- ? entre 1,6 et 10,0% entre les masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe et les masses lues sur le TEOM-FDMS ;
- ? entre 2,6 et 11,5% entre les masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe et du filtre TEOM-FDMS.

Cependant, de par le fonctionnement du TEOM-FDMS, le prélèvement est effectué durant la moitié du temps directement sur le filtre TEOM et pendant l'autre moitié du temps en passant par le filtre total du module Peltier du FDMS. De ce fait, les masses liées au porte filtre externe auraient dû être deux fois plus importantes en raison d'un temps de prélèvement double, ce qui n'est pas observé puisque les masses du filtre inséré dans le porte-filtre externe d'une part et celles pesées pour les filtres TEOM ou lues sur le TEOM-FDMS sont proches pour un même temps de prélèvement.

Après une expertise complète du montage expérimental, il s'avère que la cause de cette anomalie s'explique par un dysfonctionnement du Régulateur de Débit Massique (RDM). Cet appareil devra donc être réparé ou changé si nécessaire ; un étalonnage en débit devra également être effectué avant reprise des essais.

Après résolution du problème constaté, les essais menés au cours de cette étude seront poursuivis en 2013 par le couplage du système de génération mis en place avec des TEOM-FDMS sur le site de l'INERIS à Verneuil-en-Halatte. Cette perspective impliquera en amont des travaux pour rendre le système de génération portable (ajout d'un compresseur d'air...).

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| 1. CONTEXTE | 1 |
| 2. PRINCIPALES CONCLUSIONS DE L'ETUDE MENEES DEPUIS 2006 | 1 |
| 3. OBJECTIF | 3 |
| 4. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE DE GENERATION D'AEROSOL | 4 |
| 4.1 Choix d'un nouveau générateur d'aérosol et du système nécessaire à sa caractérisation | 4 |
| 4.2 Caractérisation du générateur de particules | 5 |
| 5. CARACTERISATION DU GENERATEUR AVEC LE PORTE-FILTRE EXTERNE 11 | |
| 5.1 Développement d'un porte-filtre externe adapté au filtre du TEOM | 11 |
| 5.2 Mode opératoire | 12 |
| 5.3 Résultats obtenus lors de la caractérisation du générateur avec le porte-filtre externe | 14 |
| 6. COUPLAGE DE L'ANALYSEUR TEOM-FDMS AVEC LE GENERATEUR | 15 |
| 6.1 Fonctionnement global du TEOM-FDMS dans le cadre de cette étude | 15 |
| 6.2 Mode opératoire | 16 |
| 6.3 Résultats obtenus | 17 |
| 7. COMPARAISON DES MASSES OBTENUES AVEC LE TEOM-FDMS ET LE PORTE FILTRE EXTERNE..... | 20 |
| 8. CONCLUSION GENERALE | 21 |

1. CONTEXTE

Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ont pour mission de mesurer les concentrations des polluants dans l'air ambiant.

Parmi ces polluants, se trouvent les particules dont il convient de mesurer les concentrations massiques conformément à la directive européenne 2008/50/CE.

Ces mesures peuvent être effectuées en utilisant un analyseur automatique appelé TEOM, qui est constitué d'une microbalance à variation de fréquence.

Au sein du LCSQA, le LNE a pour mission d'assurer la traçabilité des mesures réalisées par les AASQA. Pour cette raison, le LNE s'est intéressé à l'étalonnage actuel du TEOM qui est réalisé à l'aide d'une cale étalon raccordée au système international.

Cet étalonnage présente deux inconvénients majeurs :

- Û Le premier concerne la masse de la cale étalon : elle est de l'ordre de 80 mg, alors que les concentrations massiques en particules mesurées dans l'air ambiant sont plutôt de l'ordre d'une dizaine de microgrammes ;
- Û Le second concerne l'étalonnage : il ne permet pas de prendre en compte le système de prélèvement en amont de la microbalance (tube de prélèvement).

2. PRINCIPALES CONCLUSIONS DE L'ETUDE MENEES DEPUIS 2006

En 2005, une bibliographie approfondie [1] a permis de faire un choix entre différents générateurs de particules proposés en fonction de leurs performances métrologiques et des conseils des fabricants.

Ce choix s'est porté sur le générateur GFG 1000 de la société PALAS qui est distribué en France par la société ECOMESURE : ce générateur a été réceptionné en février **2006**.

Les principales conclusions de l'étude menée **en 2006** étaient les suivantes :

- Û Les essais avaient permis de montrer que le générateur de particules GFG 1000 (PALAS) avaient de bonnes performances métrologiques en termes de répétabilité, de linéarité et de stabilité dans le temps.
- Û Par contre, les essais effectués pour coupler le générateur de particules au TEOM 50°C n'avaient pas été concluants. En effet, le TEOM 50 °C indiquait un colmatage du filtre de 100 % en très peu de temps (5 min à 37 Hz), malgré une masse déposée très faible : environ 70 µg. Or, le TEOM 50°C est conçu pour collecter de 3 à 5 mg.

Après différents essais (changement des électrodes, modification de la fréquence, changement de type de filtre) et contacts avec la société ECOMESURE, distributeur du TEOM 50°C et du générateur GFG 1000 (PALAS), une hypothèse avait été émise à savoir que les charges des particules de graphite étaient susceptibles d'altérer le bon fonctionnement de l'appareil. Par conséquent, pour confirmer ou non cette hypothèse, la société ECOMESURE avait mené une série d'essais avec notre générateur et leur TEOM 50°C en mettant en œuvre un neutraliseur et une unité de décharge : toutefois, ces essais n'avaient pas permis de résoudre le problème. Ensuite, la société ECOMESURE avait réalisé des essais en diminuant d'un tiers le débit de pompage du TEOM 50 °C (1 l/min au lieu des 3 l/min à l'origine) : dans ces conditions, les résultats montraient que le colmatage était moins vite atteint.

Enfin, après s'être renseignée auprès du fabricant du générateur de particules, la société ECOMESURE avait émis une autre hypothèse basée sur l'influence de la granulométrie des particules sur le colmatage. En effet, les très fines particules en forte concentration, diminueraient très fortement la durée d'utilisation du filtre.

Sur la base des essais effectués par la société ECOMESURE, de nouvelles conditions opératoires avaient pu être définies :

- ü Le débit de pompage du TEOM 50 °C avait été abaissé à 1 l/min et son temps d'intégration diminué de 600 à 6 s.
- ü La fréquence du générateur GFG 1000 (PALAS) avait été ajustée de façon à être proche de son maximum pour pouvoir générer les plus grosses particules possibles.

La méthode ainsi adaptée, les essais avaient repris mi-janvier 2007, après avoir récupéré le matériel.

En optimisant la méthode, le principal problème de colmatage mis en évidence lors du couplage du TEOM 50 °C et du générateur GFG 1000 (PALAS) en 2006 avait pu être résolu, puisqu'il était possible de déposer une masse conséquente sur le filtre du TEOM 50 °C pendant un laps de temps correct, sans que le phénomène de colmatage ne se produisit : les résultats obtenus **en 2007** lors du couplage entre le générateur GFG 1000 (PALAS) et le TEOM 50 °C conduisaient alors à des incertitudes de l'ordre de grandeur de celles données par le constructeur (10 %).

Toutefois, **depuis 2006**, il a été décidé de mettre en place des stations de référence pour les PM dans chaque AASQA pour pouvoir ajuster les données PM des autres stations de mesure : cette procédure consiste à mettre en parallèle un TEOM 50°C et un TEOM-FDMS dans les stations de référence et à ajuster ensuite les données PM des autres stations en utilisant les écarts constatés entre le TEOM 50°C et le TEOM-FDMS. Dans cette procédure, le TEOM-FDMS peut donc être considéré comme une référence.

Au vu de ces nouveaux choix techniques, il a été demandé au LNE de réorienter l'étude sur l'étalonnage des analyseurs automatiques de particules en étudiant le TEOM-FDMS à la place du TEOM 50°C dès 2008.

Cependant, en reprenant les essais avec le TEOM-FDMS **en 2008**, toutes les avancées des deux années précédentes (**2006** et **2007**) sur le TEOM 50°C ont dû être remises en question. En effet, cet appareil a des paramètres fixes pour son fonctionnement, et qui ne peuvent pas être modifiés pour pouvoir le coupler avec le générateur GFG 1000 (Palas). De ce fait, le filtre du TEOM-FDMS se colmatait rapidement avec une très petite quantité de particules.

Pour essayer de résoudre le problème, plusieurs hypothèses de génération de particules ont été émises et des essais ont été effectués pour chacune d'elles.

Les résultats de ces essais menés en 2008 ont montré que le seul générateur compatible avec le TEOM-FDMS est le nébuliseur de brouillard salin AGK 2000 (PALAS) distribué par la société ECOMESURE : il permet de générer des masses de particules compatibles avec la gamme d'étalonnage (0 à 1000 µg), sans colmatage prématuré du filtre du TEOM-FDMS.

L'étude menée **en 2009** a permis d'optimiser le protocole d'étalonnage du générateur AGK 2000 (PALAS) en utilisant un porte-filtre, un régulateur de débit massique (RDM) et des filtres de protection.

De premiers essais de couplage de ce générateur avec un TEOM-FDMS montraient qu'il n'y avait plus de problème de colmatage du filtre du TEOM-FDMS. Par contre, il était observé des écarts significatifs entre les masses délivrées par le générateur et celles mesurées par le TEOM-FDMS (de l'ordre de 10 %).

Les essais réalisés en 2010 ont essentiellement porté sur l'optimisation de la méthode de caractérisation du générateur de particules par impaction des particules délivrées par le générateur sur un filtre externe pesé sur une balance de précision (méthode gravimétrique).

Les essais d'amélioration ont porté sur :

- l'utilisation d'un nouveau porte-filtre permettant de limiter les fuites,
- la faisabilité d'utiliser du sulfate d'ammonium à la place du chlorure de potassium pour diminuer l'agressivité du sel vis-à-vis du filtre,

- l'optimisation de la mise en œuvre du générateur (arrêt ou non du générateur entre les essais...),
- le test de différents systèmes de séchage de l'aérosol (sécheur type FDMS, chambre de sédimentation et filtres contenant du silicagel).

Ces différents essais ont permis d'affiner le montage et d'améliorer la procédure d'étalonnage du générateur AGK 2000 (PALAS). Des essais de reproductibilité consistant à générer des particules avec le générateur et à les impacter sur le filtre sur différents jours ont conduit à une reproductibilité sur les masses de particules impactées sur le filtre relativement élevée de l'ordre de 10 %.

De nouveaux essais de couplage du générateur avec le TEOM-FDMS du LNE montraient des écarts compris entre 4 % et 8 % entre la masse moyenne de pesée du filtre de l'analyseur TEOM-FDMS et la masse moyenne lue sur l'analyseur TEOM-FDMS, ce qui semblait mettre en évidence un mauvais réglage de l'analyseur. L'écart entre la masse moyenne de pesée du filtre de l'analyseur TEOM-FDMS et celle du filtre du porte-filtre était de l'ordre de 3 % : cet écart étant plus faible que celui entre la masse moyenne de pesée du filtre du TEOM-FDMS et la masse moyenne lue, ceci tendait à confirmer l'hypothèse d'un dysfonctionnement de l'analyseur TEOM-FDMS.

Cette étude n'a pas pu être poursuivie en 2011 pour des raisons budgétaires : il a donc été décidé de la reporter sur 2012.

3. OBJECTIF

L'objectif final de cette étude est de développer une méthode d'étalonnage en masse des appareils de mesure des concentrations massiques particulaires dans l'air ambiant type TEOM-FDMS qui tienne compte des particularités décrites dans le paragraphe n°2 et qui consiste à :

- Û Injecter des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps d'une part, sur le filtre du TEOM-FDMS en passant par le système de prélèvement (hors tête de prélèvement) et d'autre part, sur un filtre externe,
- Û Comparer les concentrations massiques mesurées par le TEOM-FDMS avec les concentrations massiques « vraies » mesurées par la méthode de référence (méthode gravimétrique) sur le filtre.

De plus, cette méthode doit tenir compte des spécificités des AASQA, puisqu'elle doit pouvoir être facilement mise en œuvre directement par les AASQA dans les stations de mesure pour l'étalonnage de leurs TEOM-FDMS.

Par conséquent, la première étape de **l'étude menée en 2012** a porté sur l'amélioration de la répétabilité et de la reproductibilité du protocole de génération de particules de par l'utilisation d'un nouveau générateur (Constant Output Atomizer, model 3076, TSI). La seconde a consisté à effectuer des essais d'étalonnage du TEOM-FDMS afin de déterminer les écarts entre les masses de particules de KCl déposées sur le filtre du porte-filtre externe, les masses pesées du filtre du TEOM-FDMS et les masses lues sur l'affichage du TEOM-FDMS avec des conditions de fonctionnement du générateur identiques.

4. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE DE GENERATION D'AEROSOL

4.1 CHOIX D'UN NOUVEAU GENERATEUR D'AEROSOL ET DU SYSTEME NECESSAIRE A SA CARACTERISATION

Pour cette étude, notre choix s'est orienté vers un générateur du type « Constant Output Atomizer » (modèle 3076, TSI) afin de générer un aérosol polydispersé à partir de la nébulisation d'une solution (Figures 1,2). Ce générateur est alimenté en air comprimé préalablement séché et filtré grâce à un système adapté (Air Supply System, modèle 3074, TSI). L'aérosol produit traverse ensuite deux sècheurs par diffusion permettant de sécher les particules.

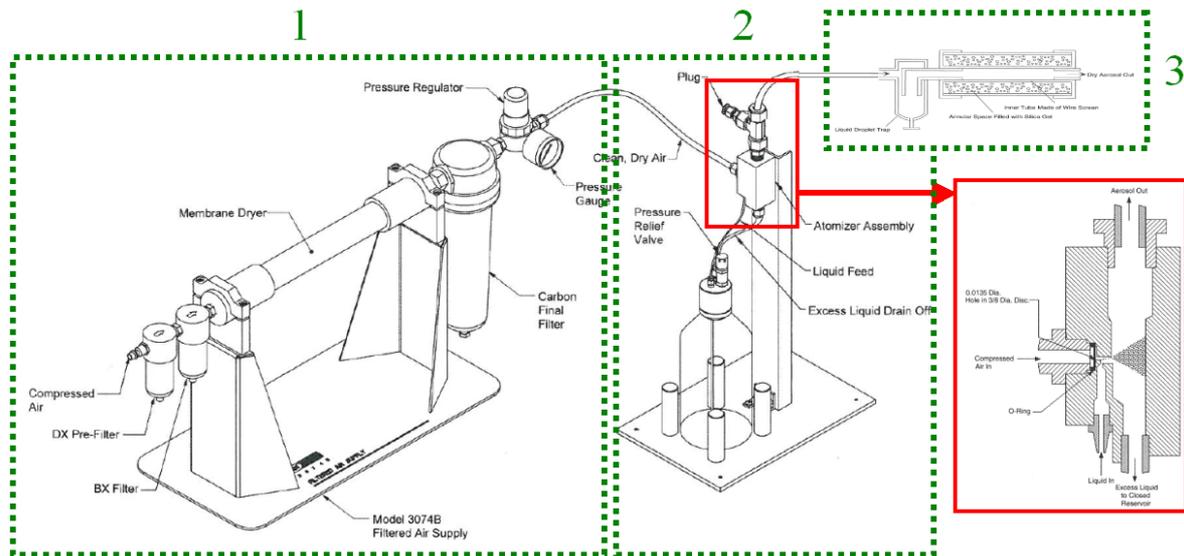


Figure 1 : Système de génération d'aérosol composé : (1) d'un système d'air comprimé filtré et séché, (2) d'un générateur du type « Constant Output Atomizer » (TSI), (3) de sècheurs par diffusion

Dans le but de caractériser l'aérosol produit et de qualifier le générateur en terme de répétabilité et de reproductibilité, des mesures ont été effectuées grâce à un analyseur à mobilité différentiel (DMA, modèle 3080, TSI) couplé à un compteur de particules (CPC, modèle 3775, TSI) constituant alors un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) (Figure 2).

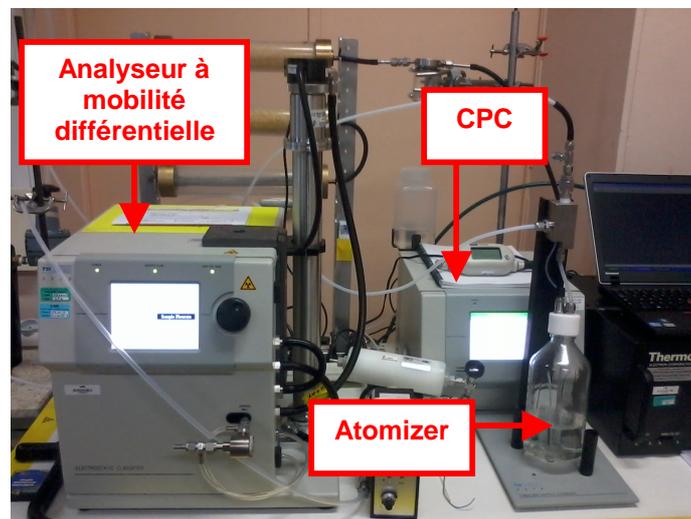


Figure 2 : Représentation du SMPS et du système de génération

Le SMPS mesure la concentration en nombre et en masse de particules en fonction de leur diamètre de mobilité (d_m) grâce à une sélection liée à leur mobilité électrique. Après avoir été prélevé à travers un impacteur dont le rôle est d'éliminer les particules supermicroniques, l'aérosol passe par un neutraliseur permettant de charger les particules selon un équilibre de Boltzmann. Cet aérosol « neutralisé » pénètre ainsi dans le DMA au sein duquel un débit d'air propre (sheath air) est ajouté afin d'assurer un flux laminaire et de protéger l'électrode sélective centrale (Figure 3). Un rapport de 10/1 entre le débit du « sheath air » et le débit de prélèvement, appelé « sample flow », est généralement adopté. L'état de charge de chaque particule étant connu et dépendant directement de sa taille, la mobilité électrique de chaque particule est donc connue et les particules sont ainsi séparées selon leurs d_m .

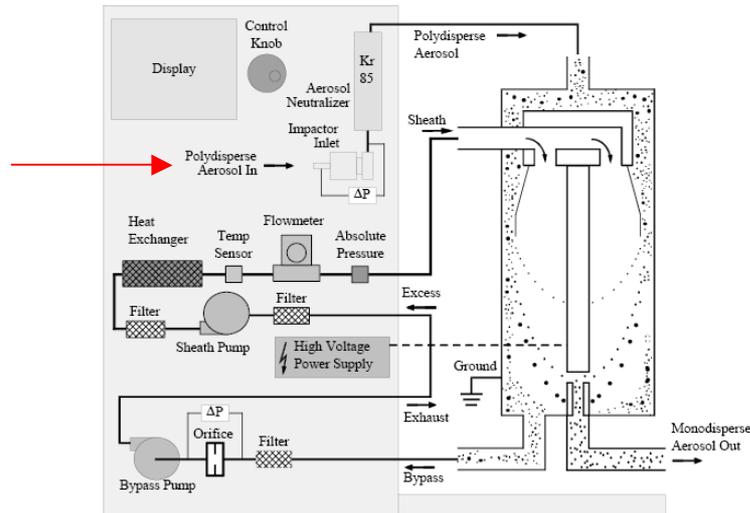


Figure 3 : Schéma de fonctionnement du DMA

Le CPC compte ainsi le nombre de particules pour chaque d_m . Pour ce faire, l'aérosol qui entre dans l'appareil est exposé à une vapeur de butanol. Le flux de particules et de vapeur passe ensuite à travers un condenseur où la vapeur de butanol condense sur l'ensemble des particules. Ce phénomène permet d'augmenter la taille initiale des particules. Ceci améliore donc leur détection par diffusion lors de leurs passages dans un faisceau laser. Les pics d'intensité de lumière diffusée sont alors comptés en continu et les résultats sont exprimés en particules par cm^{-3} .

4.2 CARACTERISATION DU GENERATEUR DE PARTICULES

4.2.1 Choix de la solution et de sa concentration

Dans le but de générer un aérosol stable dans le temps et adapté à la mesure du TEOM-FDMS, le choix de la solution à nébuliser s'est orienté vers l'huile de paraffine pure et une solution de chlorure de potassium (KCl) dans l'eau.

Concernant l'huile de paraffine pure, l'avantage de son utilisation réside dans l'absence d'un solvant volatil susceptible de perturber les mesures gravimétriques en raison de son éventuel évaporation. Dans ce cas, la forte concentration particulaire produite a nécessité un système de dilution *ad hoc* afin de réduire la masse lue sur l'analyseur TEOM-FDMS et donc de ralentir la cinétique de son colmatage. Des facteurs de dilution de 100, 1000 et 10000 ont été utilisés pour ces tests.

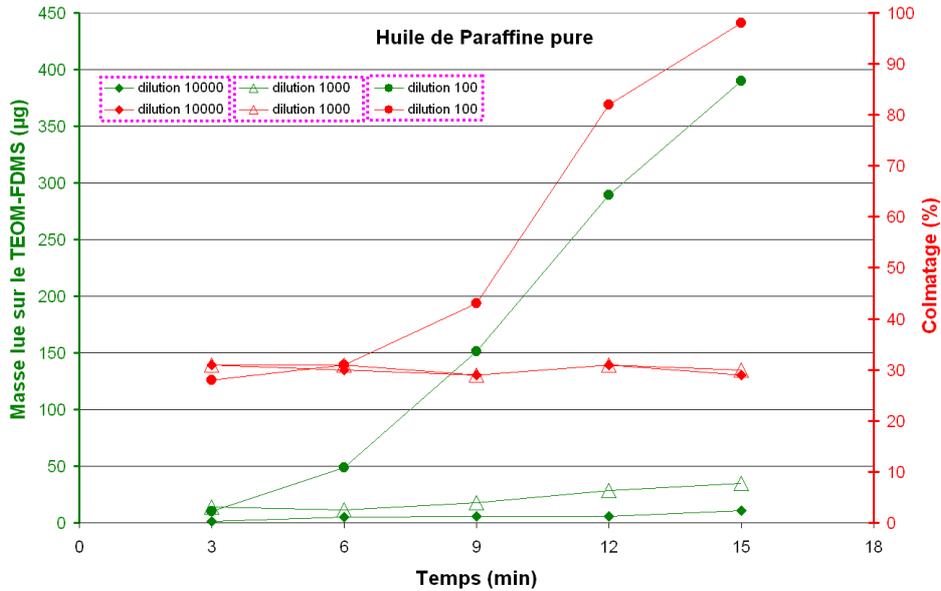


Figure 4 : Evolution temporelle de la masse particulaire totale (axe et points verts) et de son colmatage (axe et points rouges) lus sur l'analyseur TEOM-FDMS, lors de la génération d'un aérosol à partir d'huile de paraffine pure pour des facteurs de dilution 10000, 1000 et 100

Il a été conclu que les facteurs de dilution 10000 et 1000 conduisaient à des concentrations massiques trop faibles amenant à un temps de chargement trop long du filtre TEOM (> 30 min, Figure 4, losanges et triangles verts) avec un taux de colmatage stable de 30% environ (Figure 4, losanges et triangles rouges). La concentration massique particulaire obtenue lors de l'utilisation d'un facteur de dilution 100 était plus adaptée puisque la masse lue sur l'analyseur TEOM-FDMS augmentait de façon quasi linéaire jusqu'à ~1mg en 30 minutes (Figure 4, cercles verts). Cependant, cette plus forte concentration particulaire a engendré une cinétique de colmatage du filtre TEOM trop rapide (~100% en 15 min, Figure 4, cercles rouges). Ces différentes conclusions ont conduit à l'abandon de l'huile de paraffine pure pour la génération de particules dans le cadre de cette étude.

Des essais ont été ensuite effectués en générant des particules à partir d'une solution de chlorure de potassium. Les résultats sont représentés sur la figure ci-après.

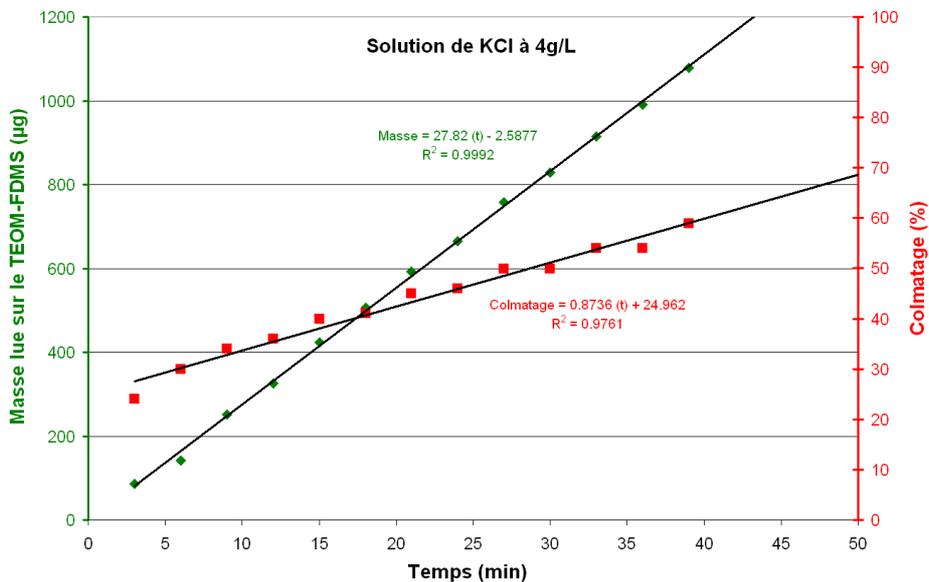


Figure 5 : Evolution temporelle de la masse particulaire totale déposée sur le filtre TEOM (axe et points verts) et de son colmatage (axe et points rouges) lus sur l'analyseur TEOM-FDMS, lors de la génération d'un aérosol à partir d'une solution de chlorure de potassium à 4 g/L

Au vu des résultats, notre choix s'est orienté vers la production d'un aérosol à partir d'une solution de chlorure de potassium. Différentes concentrations de cette solution ont été testées. Il a été conclu qu'une concentration de 4 g/L est adaptée en terme de temps de chargement du filtre TEOM (~1mg en 30 minutes) (Figure 5, losanges et axe verts) et de son taux de colmatage (~50% en 30 minutes) (Figure 5, carrés et axe rouges).

4.2.2 Mise en place du générateur : choix de sa configuration

Dans le but d'obtenir une génération stable dans le temps, deux configurations de nébulisation ont été mises en place : (1) une configuration en mode « recirculation », (2) une configuration en mode « non recirculation ». Les figures 6A et 6B présentent respectivement ces deux configurations de génération.

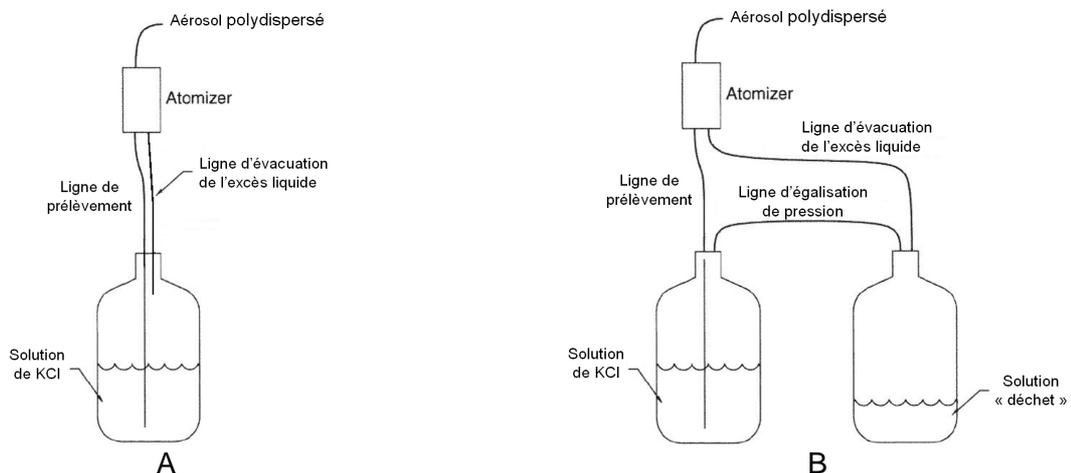


Figure 6 : Deux configurations de nébulisation : (A) une configuration en mode « recirculation », (B) une configuration en mode « non recirculation »

Dans la configuration en mode « recirculation », l'excès de liquide généré lors du processus de nébulisation retombe dans la solution mère de KCl (utilisation d'une seule bouteille). Ceci amène à un effet de reconcentration dans le temps de la solution initiale susceptible d'induire une certaine instabilité temporelle en terme de génération d'aérosol.

C'est pourquoi, dans le but de pallier ce problème, la configuration en mode « non recirculation » (Figure 6B) a été également testée. Dans ce mode, l'excès de liquide généré lors du processus de nébulisation est évacué dans une seconde bouteille. La solution mère reste alors libre de toute sursaturation, ce qui constitue un avantage certain pour ce mode. Cependant, lors de la génération d'un aérosol, le volume total de la solution mère (1 Litre) est consommé en 30 minutes : ceci peut constituer un désavantage pour les perspectives d'application de cette méthode sur le terrain.

4.2.3 Caractérisation du générateur en terme de linéarité, répétabilité et reproductibilité avec le SMPS

Dans le but de caractériser l'aérosol produit à partir de la solution de KCl à 4g/L, des mesures ont été effectuées grâce au SMPS précédemment décrit pour les deux modes de génération. Chaque mesure a été effectuée sur 35 minutes environ avec un pas temporel de 2min15 en raison du temps nécessaire au SMPS pour balayer la gamme de diamètre de mobilité (d_m) prise en compte.

è **Premiers essais de caractérisation :**

Les Figures 7 et 8 présentent respectivement la concentration particulaire totale en nombre et le chargement total mesurés par le SMPS en fonction du temps (sur ~35 min) lors de la nébulisation d'une solution de KCl (à 4 g/L) en mode « non recirculation » pour cinq essais de répétabilité (effectués sur un même jour). Le chargement total (en $\mu\text{g}/\text{min}$) a été calculé à partir des concentrations massiques totales (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenus par le SMPS sur les mêmes essais en considérant un débit de prélèvement de 3 L/min.

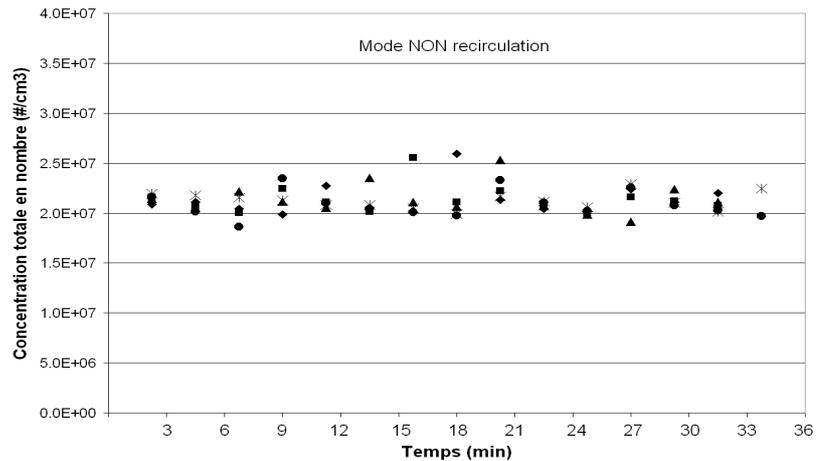


Figure 7 : Concentration particulaire totale en nombre mesurée par le SMPS en fonction du temps (sur ~35 min) lors de la nébulisation d'une solution de KCl en mode « non recirculation » pour cinq essais de répétabilité (sur un même jour)

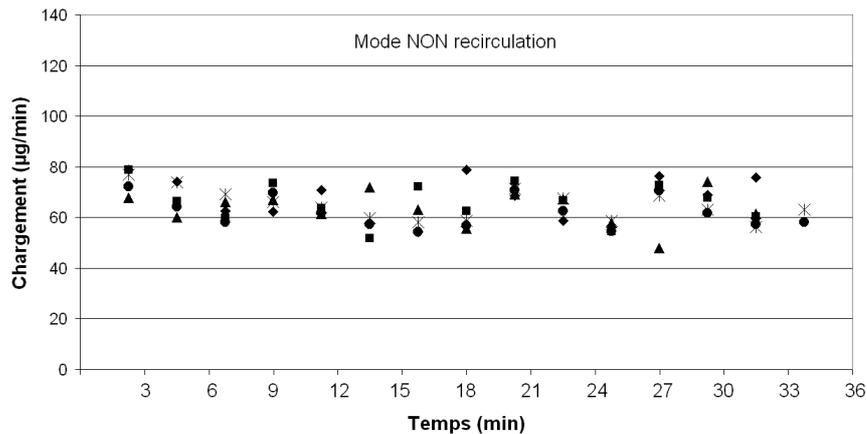


Figure 8 : Chargement total (en $\mu\text{g}/\text{min}$) mesuré par le SMPS en fonction du temps (sur ~35 min) lors de la nébulisation d'une solution de KCl en mode « non recirculation » pour cinq essais de répétabilité (mêmes essais que la Figure 7)

Il ressort de ces essais de répétabilité une variation du chargement particulaire total comprise entre 48 et 79 $\mu\text{g}/\text{min}$, soit une amplitude de 31 $\mu\text{g}/\text{min}$ (Figure 8).

Dans l'objectif de comparer la stabilité de la génération dans les deux modes, les mêmes essais ont été réalisés en mode « recirculation ». Une amplitude similaire, en terme de chargement particulaire totale, a été obtenue. Ceci indique que l'effet de saturation de la solution de KCl n'est pas significatif sur l'échelle temporelle associée à cette étude (< 1 heure). C'est pourquoi, en raison des inconvénients mentionnés précédemment, intrinsèques au mode « non recirculation », il a été choisi d'adopter le mode « recirculation » dans le cadre de cette étude.

è **Caractérisation en mode « recirculation » en terme de linéarité, répétabilité et reproductibilité avec le SMPS**

Les Figures 9 et 10 présentent respectivement la concentration particulaire totale en nombre et le chargement total mesurés par le SMPS en fonction du temps (sur ~35 min) lors de la nébulisation de solutions de KCl (à 4g/L) en mode « recirculation » pour neuf essais réalisés sur trois jours différents à raison de trois essais par jour (J1, J2 et J3). Pour chaque essai, soit 15 prélèvements sur 30 minutes (soit 135 prélèvements au total), une nouvelle solution a été fabriquée (soit neuf solutions testées au total).

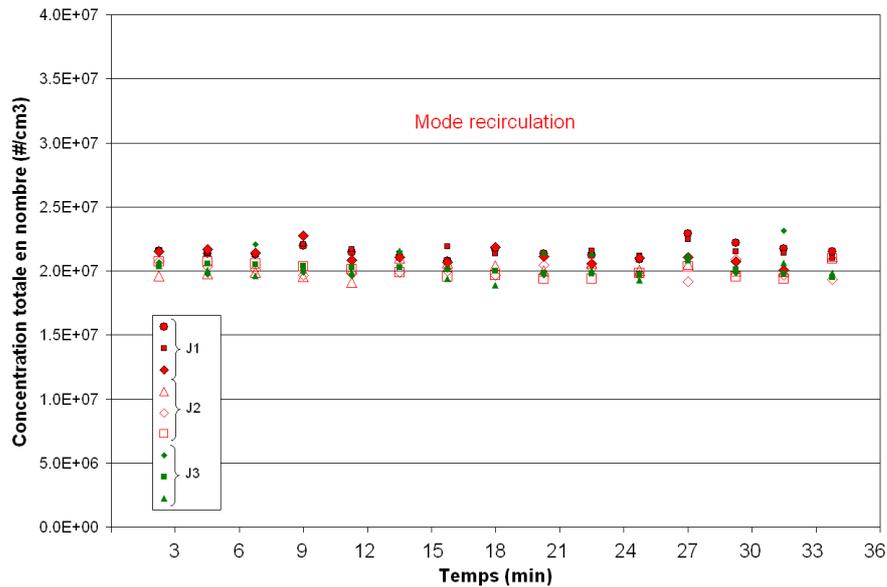


Figure 9 : Concentration particulaire totale en nombre mesurée par le SMPS en fonction du temps (sur ~35 min) lors de la nébulisation d'une solution de KCl en mode « recirculation » pour neuf essais de répétabilité (sur un même jour) réalisés sur trois jours différents (essais de reproductibilité, J1, J2 et J3)

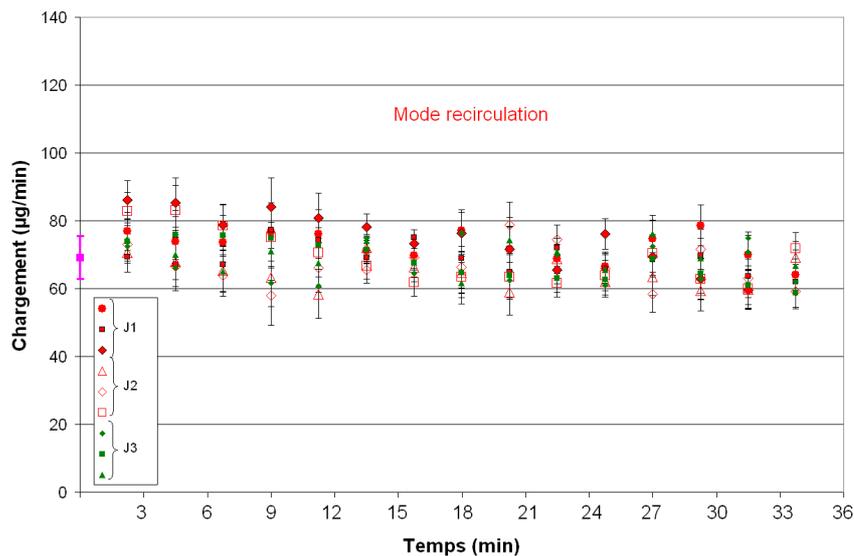


Figure 10 : Chargement total (en µg/min) mesuré par le SMPS en fonction du temps (sur ~35 min) lors de la nébulisation d'une solution de KCl en mode « recirculation » pour neuf essais de répétabilité (mêmes essais que la Figure 9) réalisés sur trois jours différents (essais de reproductibilité, J1, J2 et J3). Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types calculés

Il ressort de ces essais une variation du chargement particulaire total (Figure 10) comprise entre 58 et 86 $\mu\text{g}/\text{min}$, soit une amplitude de 28 $\mu\text{g}/\text{min}$. Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux écarts-types calculés sur l'ensemble des prélèvements effectués à un temps donné. Le point et la barre d'erreur roses indiqués à $t = 0$ s correspondent respectivement à la moyenne et à l'écart-type, soit 69 ± 6 $\mu\text{g}/\text{min}$.

La figure 11 représente une distribution granulométrique en masse d'un aérosol produit par nébulisation d'une solution de chlorure de potassium à 4g/L en mode recirculation.

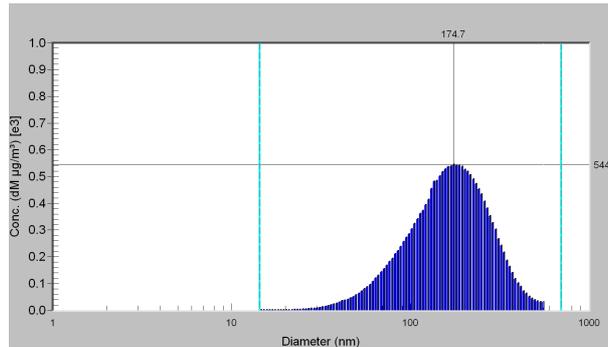


Figure 11 : Distribution granulométrique en masse obtenue grâce au SMPS pour un aérosol produit par nébulisation d'une solution de KCl à 4 g/L

Les différents paramètres caractéristiques des distributions en nombre et en masse obtenues grâce au SMPS sont présentés dans le tableau 1. Le diamètre médian correspond à la valeur autour de laquelle la population de diamètres se partage par moitié alors que le diamètre moyen correspond à la moyenne arithmétique calculée sur la population de diamètres. Le diamètre modal correspond à la valeur pour laquelle il y a le plus grand nombre de particules. L'ensemble du traitement statistique présenté a été effectué en accord avec la norme ISO 5725-2.

Tableau 1 : Paramètres caractéristiques des distributions en nombre et en masse obtenues grâce au SMPS dans le cadre de la nébulisation d'une solution de KCl à 4 g/L. Le traitement statistique a été effectué en accord avec la norme ISO 5725-2

| | Valeur moyenne | Répétabilité | Reproductibilité |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| Conc. moy en nombre (particules.cm ⁻³) | $2,06 \cdot 10^7$ | $1,72 \cdot 10^5$ | $7,46 \cdot 10^5$ |
| Conc. moy en masse ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) | $2,31 \cdot 10^4$ | $7,3 \cdot 10^2$ | $1,09 \cdot 10^3$ |
| Chargement ($\mu\text{g}/\text{min}$) | 69 | 2 | 3 |
| Diamètre médian (nm) | 57 | 1 | 1 |
| Diamètre moyen (nm) | 71 | 1 | 1 |
| Diamètre modal (nm) | 49 | 5 | 8 |

Les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité varient de 1 à 5% pour les différents paramètres pris en compte sauf pour le diamètre modal qui présente des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité de 11 et 17%.

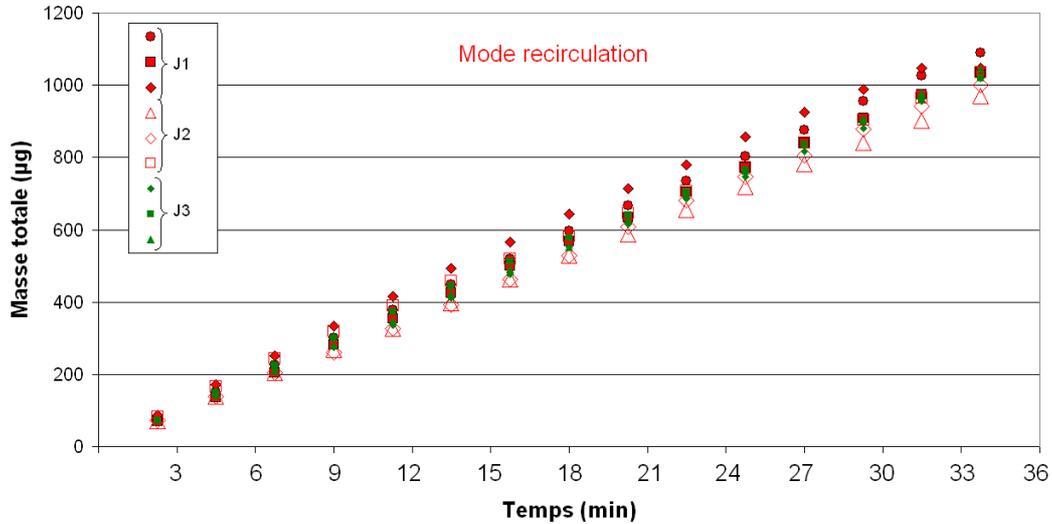


Figure 12 : Représentation de la linéarité du générateur en fonction du temps obtenue grâce aux mesures SMPS

La Figure 12 présente la linéarité du générateur en fonction du temps, calculée comme étant le cumul temporel des valeurs du chargement obtenues à partir des mesures SMPS (en $\mu\text{g}/\text{min}$, Figure 10). La masse totale mesurée est de l'ordre de 1 mg sur 30 minutes.

5. CARACTERISATION DU GENERATEUR AVEC LE PORTE-FILTRE EXTERNE

5.1 DEVELOPPEMENT D'UN PORTE-FILTRE EXTERNE ADAPTE AU FILTRE DU TEOM

La méthode consiste à prélever les particules produites par le générateur de particules sur un filtre placé dans un porte-filtre externe et à peser ce filtre sur une balance de précision. Elle permet : (1) de déterminer et de comparer les valeurs des masses de particules générées avec les mesures TEOM, (2) de déterminer et de comparer les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité dans le temps et de linéarité du générateur de particules avec les mesures TEOM.

Au cours des précédentes études, de nombreux essais ont été réalisés grâce à différents types de filtres et de porte-filtres externes. L'étude de 2010 a abouti à un écart de 3% entre la masse moyenne de pesée du filtre de l'analyseur TEOM et celle du filtre associé à un porte-filtre externe. Dans le but de réduire cet écart, et afin de se placer dans des conditions très similaires au processus de prélèvement du TEOM, un nouveau porte-filtre externe a été développé afin de prélever les particules produites sur un filtre TEOM.

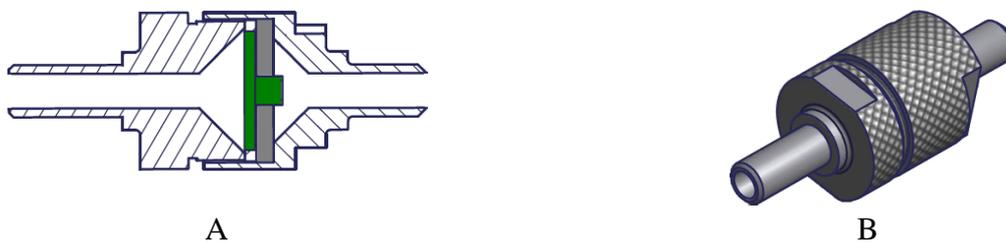
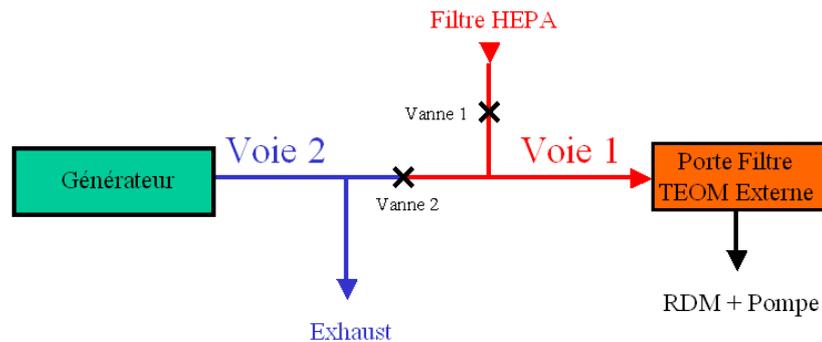


Figure 13 : Porte-filtre développé pour des prélèvements sur le filtre TEOM : (A) coupe transversale schématique : le filtre TEOM est indiqué en couleur verte, (B) visualisation en trois dimensions

Les Figures 13A,B représentent respectivement une coupe transversale et une visualisation en trois dimensions du porte-filtre externe. Le filtre TEOM est indiqué en couleur verte sur la figure 13A. L'objectif est d'utiliser ce porte-filtre externe pour caractériser le générateur de particules.

5.2 MODE OPERATOIRE

La caractérisation du générateur de particules avec le porte-filtre externe consiste à prélever des particules sur le filtre TEOM externe produites avec le générateur, puis à le peser sur une balance de précision pour déterminer la masse de particules prélevées sur le filtre. La figure 14 présente un schéma de ce couplage.



Avant le début de Manip :

Vanne 1 ouverte + Vanne 2 fermée = Voie 1 : Porte filtre externe sur le filtre HEPA

Pour une Manip :

Vanne 1 fermée + Vanne 2 ouverte = Voie 2 : Porte Filtre externe sur le générateur

Figure 14 : Couplage du générateur de particules avec le nouveau porte-filtre externe

Pour ce faire, le mode opératoire suivant a été adopté :

è **Etape 1 : Pesée des filtres vierges**

La technique préconisée pour la pesée des filtres est la double pesée par comparaison à une tare. Ce protocole consiste à comparer deux fois le filtre à une tare, avant, puis après le dépôt de particules.

La séquence de pesée est donc la suivante :

1. Pesée de la tare : lecture sur la balance de la valeur T1.
2. Pesée du filtre VIERGE : lecture sur la balance de la valeur F1.
3. Pesée du filtre VIERGE : lecture sur la balance de la valeur F2.
4. Pesée de la tare : lecture sur la balance de la valeur T2.

Entre la première et la seconde pesée du filtre, celui-ci est retiré de la balance, puis déposé sur le plateau après quelques secondes. Le résultat d'une telle comparaison permet de connaître l'écart de justesse ΔX_V entre le filtre vierge et la tare selon l'équation suivante :

$$\Delta X_V = \frac{F1 - T1 - T2 + F2}{2}$$

è **Etape 2 : Conditionnement du porte-filtre et du régulateur de débit**

- Placer le filtre vierge dans le porte filtre externe ;
- Fermer la vanne 2 et ouvrir la vanne 1 (Figure 14) ;
- Mettre en fonctionnement le régulateur de débit (Bronkhorst, EI-Flow F-201C) selon le protocole suivant :

- 1- Brancher le débitmètre sur le secteur et attendre 15 minutes ;

- 2- Maintenir quelques seconde le bouton situé au dessus du débitmètre et attendre l'apparition de la diode rouge. Relâcher le bouton ;
- 3- Une fois la diode verte à nouveau apparente, mettre en surbrillance l'indication de débit et appuyer sur « Set » ;
- 4- Rentrer le mot de passe « abc » puis sélectionner « Controller » ;
- 5- Appuyer sur « Set » puis aller sur « mode » et sélectionner « bus/RS232 » ;
- 6- Appuyer à nouveau sur « Set » puis deux fois sur « Cancel » ;
- 7- Mettre en surbrillance « Setpoint » et sélectionner la consigne « 3.410 » ;
- 8- Appuyer sur « Set » pour valider et mettre rapidement la pompe en fonctionnement.

è **Etape 3 : Préparation du générateur**

- Changer le gel de silice des deux sècheurs (gel de silice à température ambiante) ;
- Nettoyer la chambre de sédimentation (située en amont des sècheurs) ;
- Nettoyer la bouteille du générateur avec de l'eau MilliQ ;
- Mettre 1L de la solution de KCl à 4 g/L dans la bouteille du générateur ;
- Visser sans forcer la bouteille sur le générateur ;
- Lancer le fonctionnement du générateur en ouvrant l'arrivée d'air comprimé ;

è **Etape 4 : Caractérisation du générateur avec le porte-filtre externe en terme de linéarité, de répétabilité et de reproductibilité**

- Fermer la vanne 1 et ouvrir la vanne 2 (Figure 14) ;
- Lancer le chronomètre ;
- A la fin du temps de prélèvement, fermer la vanne 2 et ouvrir la vanne 1 (Figure14) ;
- Couper la pompe et sortir le filtre du porte filtre externe. Le conditionner pour la pesée ;
- Mettre un nouveau filtre vierge pesé dans le porte filtre externe ;
- Mettre à nouveau en fonctionnement la pompe.

è **Etape 5 : Pesée des filtres chargés**

Suivre le protocole de double pesée décrit à l'étape 1. On obtient alors ΔX_c pour le filtre chargé et ΔX_v pour le filtre vierge. La masse du dépôt, m_d , est donnée par l'expression suivante :

$$m_d = \Delta X_c - \Delta X_v$$

Réitérer ces étapes pour les autres temps de génération/prélèvement.

è **Etape Final : Nettoyage du générateur**

- Récupérer le gel de silice utilisé et le placer à l'étuve pour régénération ;
- Nettoyer la chambre de sédimentation du sècheurs ;
- Nettoyer le tuyau du générateur à l'air comprimé ;
- Nettoyer la bouteille du générateur avec de l'eau MilliQ ;
- Faire fonctionner 5 min le générateur avec de l'eau ultrapure afin de nettoyer la buse de nébulisation.

5.3 RESULTATS OBTENUS LORS DE LA CARACTERISATION DU GENERATEUR AVEC LE PORTE-FILTRE EXTERNE

Le tableau 2 résume les masses de KCl pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe pour des temps de chargement de 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 min lors du couplage avec le générateur de particules pour neuf essais réalisés sur trois jours (J1, J2 et J3). Ces temps de chargement correspondent à un temps de rotation de 1,5 minutes de la vanne trois voies du FDMS. Ce temps de rotation a été défini pour cette étude afin d'accéder à une résolution temporelle plus fine qu'un fonctionnement classique, c'est à dire avec un temps de rotation de vanne de 6 minutes. Pour chacun de ces essais, un nouveau filtre TEOM et une nouvelle solution de KCl ont été utilisés. Ces données sont également représentées sur la figure 15.

Tableau 2 : Masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe pour des temps de chargement de 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 min

| | | J1 | | | J2 | | | J3 | | |
|-------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N°filtre | | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 4 | 6 | 7 |
| Masse pesée | à 7,5 min | 409,0 | 397,0 | 388,0 | 404,5 | 393,0 | 394,5 | 382,5 | 403,5 | 407,0 |
| | à 15 min | 873,0 | 777,5 | 796,5 | 786,0 | 812,5 | 863,0 | 806,0 | 802,5 | 824,5 |
| | à 22,5 min | 1201,5 | 1191,5 | 1165,0 | 1197,5 | 1168,0 | 1181,5 | 1173,5 | 1171,5 | 1189,5 |
| | à 30 min | 1523,5 | 1571,5 | 1544,5 | 1550,5 | 1528,0 | 1564,0 | 1569,5 | 1556,0 | 1526,0 |

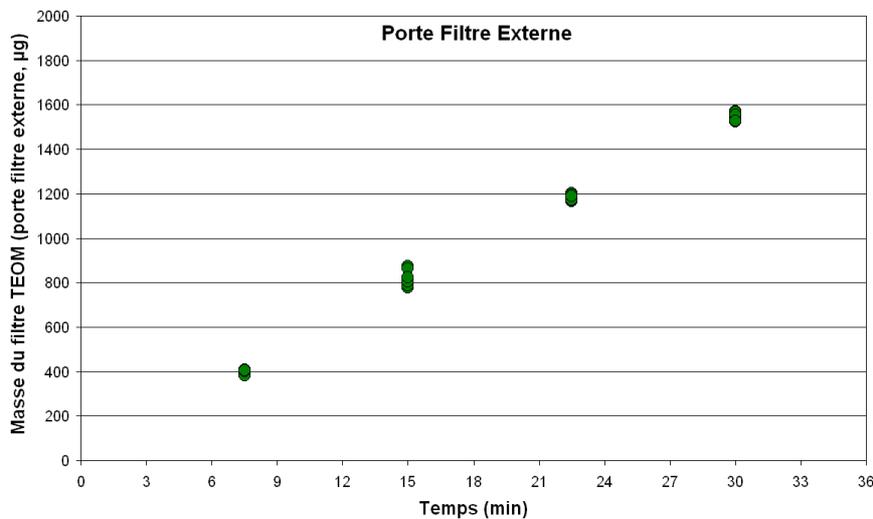


Figure 15 : Masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe pour des temps de chargement de 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 min

Le tableau 3 présente le traitement statistique de ces données, effectué selon la norme ISO 5725-2, sur les masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe pour des temps de chargement de 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 min.

Tableau 3 : Traitement statistique, effectué selon la norme ISO 5725-2, sur les masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe pour des temps de chargement de 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 min

| | | Valeur moyenne | Répétabilité | | Reproductibilité | |
|--------------|------------|----------------|--------------|-------|------------------|-------|
| Porte-filtre | à 7,5 min | 397,7 | 10,4 | 2,6 % | 10,4 | 2,6 % |
| | à 15 min | 815,7 | 37,5 | 4,6 % | 37,5 | 4,6 % |
| | à 22,5 min | 1182,2 | 15,0 | 1,3 % | 15,0 | 1,3 % |
| | à 30 min | 1548,2 | 21,6 | 1,4 % | 21,6 | 1,4 % |

Les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité sont respectivement compris entre 1,9 et 4,6% et entre 1,6 et 3,8% pour les masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe. Ces écarts-types apparaissent totalement cohérents avec les mesures SMPS dont les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité varient de 1 à 5% pour les principaux paramètres pris en compte.

6. COUPLAGE DE L'ANALYSEUR TEOM-FDMS AVEC LE GENERATEUR

Le couplage du générateur avec le TEOM-FDMS consiste à (1) produire des particules de KCl en conservant des paramètres de génération identiques aux essais réalisés avec le porte-filtre externe et le SMPS, (2) effectuer des prélèvements avec le TEOM-FDMS, (3) relever la masse de particules indiquée sur l'affichage du TEOM-FDMS, (4) comparer les masses obtenues entre le prélèvement sur le filtre du TEOM-FDMS et sur le filtre TEOM du porte-filtre externe pour un temps donné.

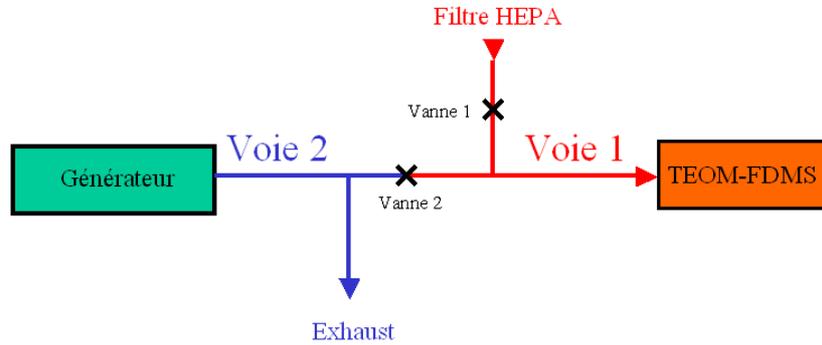
6.1 FONCTIONNEMENT GLOBAL DU TEOM-FDMS DANS LE CADRE DE CETTE ETUDE (source : Ecomesure)

Avant d'être introduits dans le TEOM-FDMS, l'air et les poussières en suspension, sont séchés par passage dans une colonne déshydratante du type Nafion. Une vanne séquentielle installée en amont de l'analyseur de poussières TEOM-FDMS dirige alternativement l'air échantillonné soit vers le filtre de collection de la microbalance TEOM-FDMS, soit vers un filtre de purge refroidi à 4°C.

Pendant 1,5 minutes, la vanne séquentielle dirige l'air échantillonné vers le filtre de collection de la microbalance TEOM-FDMS. Cet air et les particules en suspension ont été préalablement desséchés par passage dans une cartouche de déshydratation du type Nafion. La variation de masse du filtre de collection de la microbalance TEOM-FDMS pendant les 1,5 minutes de collection représente la masse de poussières non volatiles collectées et permet de calculer la « *concentration en poussières non volatiles* ».

Pendant les 1,5 minutes suivantes, la vanne séquentielle dirige l'air vers un filtre de purge refroidi à 4°C. Cette boucle de filtration piège les particules en suspension dans l'air échantillonné. L'air filtré est réinjecté en amont de la microbalance TEOM-FDMS. Le filtre TEOM ne collectant plus de poussières, la variation de masse du filtre TEOM mesurée pendant les 1,5 minutes est causée par un ensemble de phénomènes physico-chimiques affectant les poussières collectées préalablement par le filtre TEOM, dont le plus important est la perte des matières volatilisables. La concentration équivalente calculée à partir de cette variation de masse du filtre TEOM est appelée « *concentration en poussières volatiles* ».

Toutes les 3 minutes, le TEOM-FDMS effectue l'opération simple d'additionner la « *concentration en poussières non volatiles* » à la « *concentration en poussières volatiles* ». La nouvelle valeur de concentration, appelée « *concentration TEOM-FDMS* », représente la valeur réelle et instantanée de la concentration en poussières dans l'atmosphère.



Avant le début de Manip :

Vanne 1 ouverte + Vanne 2 fermée = Voie 1 : TEOM-FDMS sur le filtre HEPA

Pour une Manip :

Vanne 1 fermée + Vanne 2 ouverte = Voie 2 : TEOM-FDMS sur le générateur

Figure 16 : Couplage du générateur de particules avec le TEOM-FDMS

La figure 16 représente le couplage du générateur de particules avec le TEOM-FDMS. Dans le cadre de cette étude, seule la masse totale lue sur l'analyseur et la masse pesée du filtre du TEOM-FDMS ont été exploitées. Le mode opératoire adopté est décrit au paragraphe suivant.

6.2 MODE OPERATOIRE

è **Etape 1 : Pesée des filtres vierges**

La méthode de la double pesée a été adoptée pour la pesée du filtre du TEOM-FDMS, à l'instar de l'étape 1 du mode opératoire lié au porte filtre externe (voir p12).

è **Etape 2 : Préparation du générateur**

- Changer le gel de silice des deux sècheurs (gel de silice à température ambiante) ;
- Nettoyer la chambre de sédimentation (située en amont des sècheurs) ;
- Nettoyer la bouteille du générateur avec de l'eau MilliQ ;
- Mettre 1L de la solution de KCl à 4 g/L dans la bouteille du générateur ;
- Visser sans forcer la bouteille sur le générateur ;
- Fermer la vanne 2 et ouvrir la vanne 1 (Figure 16) ;
- Lancer le fonctionnement du générateur en ouvrant l'arrivée d'air comprimé ;

è **Etape 3 : Préparation du TEOM-FDMS**

- Insérer un filtre 47mm vierge dans le module Peltier du FDMS ;
- Insérer le filtre TEOM vierge sur la microbalance et appuyer sur « Run » ;
- Attendre que l'afficheur soit sur « 4 » ;
- Vérifier que "OK" apparaît sur l'afficheur (pas de problème de température, débit...) ;
- Appuyer sur « Step screen » puis sur « Mass concentration » afin de visualiser la position de la vanne du FDMS ;

è **Etape 4 : Couplage du générateur avec le TEOM-FDMS en terme de linéarité, de répétabilité et de reproductibilité**

- Attendre le positionnement de la vanne sur la « BASE »
- Dès le rafraîchissement de la masse totale « Tot Mass» sur l'écran du boîtier de contrôle du TEOM-FDMS, fermer la vanne 1 et ouvrir la vanne 2 (Figure 16) ;
- Lancer le chronomètre ;
- A la fin du temps de prélèvement, fermer la vanne 2 et ouvrir la vanne 1 (Figure16) ;
- Noter la masse totale lue sur l'écran du boîtier de contrôle du TEOM-FDMS ;
- Appuyer sur « STOP DATA » (Afficheur : S) et sortir le filtre du TEOM. Le conditionner pour la pesée ;
- Mettre un nouveau filtre vierge pesé sur la microbalance du TEOM ;
- Appuyer sur « RUN » ou « F1 » pour que l'analyseur se conditionne (Afficheur 4 : système conditionné) ;

è **Etape 5 : Pesée des filtres chargés**

Suivre le protocole de double pesée décrit à l'étape 1. On obtient alors ΔX_c pour le filtre chargé et ΔX_v pour le filtre vierge. La masse du dépôt, m_d , est donnée par l'expression suivante :

$$m_d = \Delta X_c - \Delta X_v$$

Réitérer ces étapes pour les temps de génération/prélèvement suivant.

è **Etape 6 : Nettoyage du générateur**

- Récupérer le gel de silice utilisé et le placer à l'étuve pour régénération ;
- Nettoyer la chambre de sédimentation du sécheurs ;
- Nettoyer le tuyau du générateur à l'air comprimé ;
- Nettoyer la bouteille du générateur avec de l'eau MilliQ ;
- Faire fonctionner 5 min le générateur avec de l'eau ultrapure afin de nettoyer la buse de nébulisation.

6.3 RESULTATS OBTENUS

La figure 17 présente les masses de KCl lues sur le TEOM-FDMS toutes les 3 minutes pendant 30 minutes lors du couplage avec le générateur de particules pour neuf essais réalisés sur trois jours (J1, J2 et J3). Pour chacun de ces essais, un nouveau filtre TEOM a été utilisé.

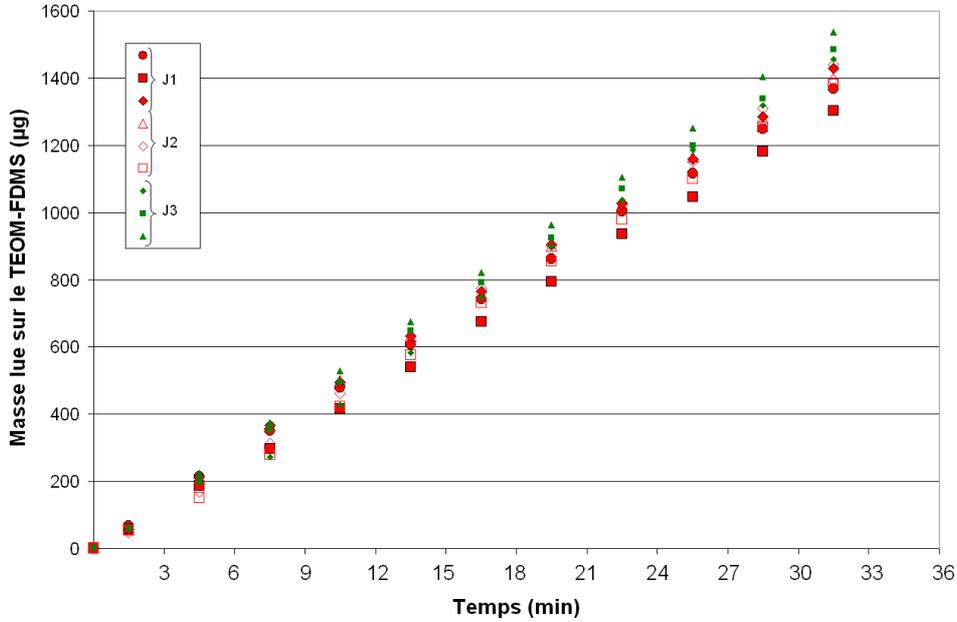


Figure 17 : Masses lues sur le TEOM-FDMS, toutes les 3 min pendant 30 min, lors du couplage avec le générateur de particules pour neuf essais réalisés sur trois jours

La figure 18 présente les taux de colmatage lus sur le TEOM-FDMS toutes les 3 minutes pendant 30 minutes lors du couplage avec le générateur de particules pour neuf essais réalisés sur trois jours (J1, J2 et J3).

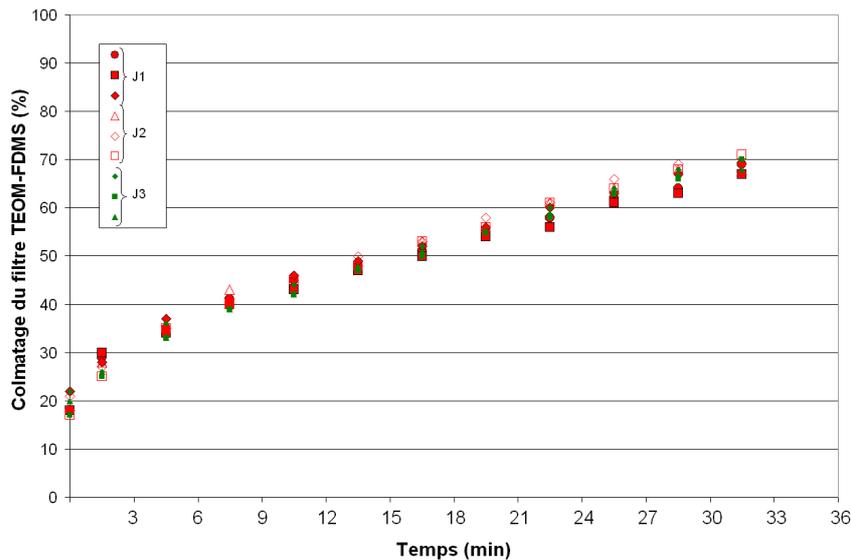


Figure 18 : Taux de colmatage lus sur le TEOM-FDMS, toutes les 3 min pendant 30 min, lors du couplage avec le générateur de particules

A la fin de chaque essai, c'est à dire à 30 minutes, les pesées de chaque filtre TEOM ont été effectuées. Des pesées ont également été effectuées à 7,5 ; 15 et 22,5 min pour les neuf essais. La figure 19 présente la comparaison entre ces pesées et les masses lues sur le TEOM-FDMS pour ces quatre temps de chargement. Le tableau 4 résume les valeurs des points présentés à la figure 19 et présente les écarts relatifs calculés entre les valeurs pesées du filtre et les valeurs lues sur le TEOM-FDMS.

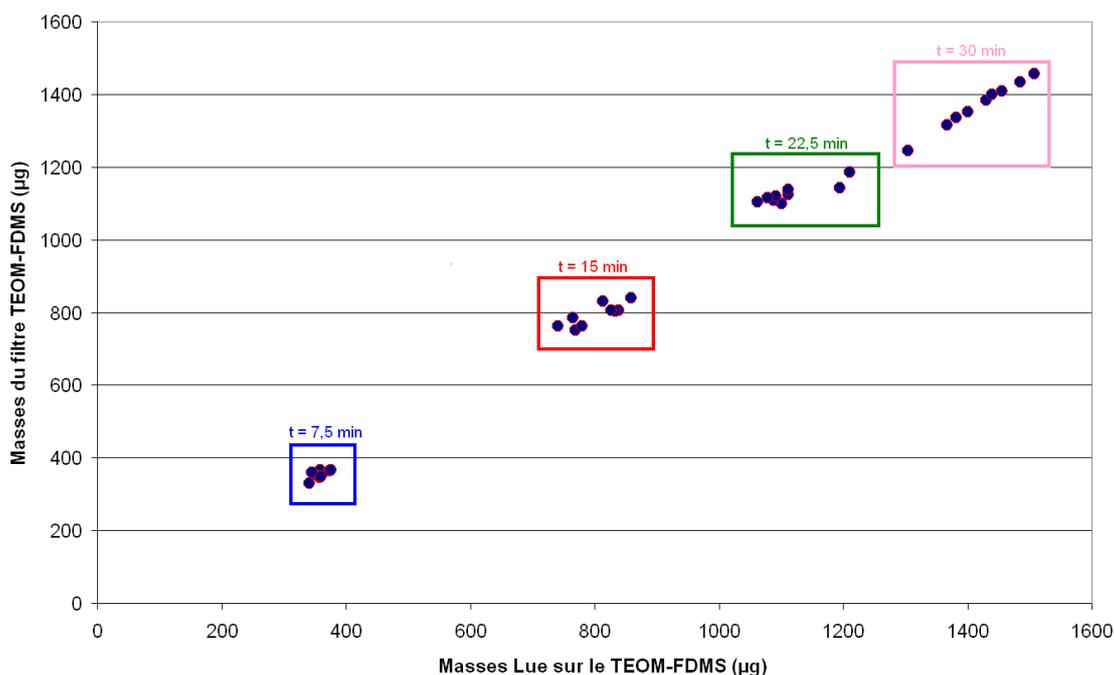


Figure 19 : Comparaison entre les masses lues sur le TEOM-FDMS et la pesée des filtres TEOM, à t = 7,5 ;15 ; 22,5 et 30 min, lors du couplage avec le générateur de particules pour neuf essais réalisés sur trois jours

Ces nouveaux essais de couplage du générateur avec le TEOM-FDMS du LNE montrent des écarts relatifs entre les masses pesées du filtre TEOM et les masses lues sur le TEOM-FDMS compris entre 0,1 et 4,7 %. Des écarts relatifs de 4 et 8 % avaient été déterminés lors de l'étude de 2010, concluant alors sur un mauvais réglage du TEOM-FDMS. Par conséquent, dans le cadre de cette étude, de plus faibles écarts relatifs ont été obtenus.

Tableau 4 : Ecart entre les masses lues sur le TEOM-FDMS et les masses pesées du filtre TEOM pour des temps de chargement de 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 min

| Masse liée à la mesure du TEOM-FDMS (µg) | | J1 | | | J2 | | | J3 | | |
|--|------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 4 | 6 | 7 |
| N°filtre | | | | | | | | | | |
| Lue | 7,5 min | 358,0 | 357,7 | 340,5 | 356,1 | 355,6 | 373,4 | 345,64 | 359,62 | 376,12 |
| Pesée | | 366,5 | 345,0 | 330,0 | 349,0 | 351,0 | 363,5 | 358,5 | 347,5 | 365,5 |
| Ecart à 7,5min (%) | | 2,3 | 3,7 | 3,2 | 2,0 | 1,3 | 2,7 | 3,6 | 3,5 | 2,9 |
| Lue | à 15 min | 769,2 | 858,8 | 838,7 | 764,6 | 812,7 | 741,1 | 833,5 | 780,5 | 826,9 |
| Pesée | | 752,0 | 840,0 | 805,5 | 784,5 | 831,0 | 761,5 | 804,5 | 763,5 | 805,0 |
| Ecart à 15 min (%) | | 2,3 | 2,2 | 4,1 | 2,5 | 2,2 | 2,7 | 3,6 | 2,2 | 2,7 |
| Lue | à 22,5 min | 1194,8 | 1210,77 | 1100,88 | 1062,74 | 1111,79 | 1087,87 | 1090,99 | 1111,65 | 1078,9 |
| Pesée | | 1142,0 | 1185,0 | 1099,5 | 1104,0 | 1124,5 | 1107,5 | 1119,0 | 1137,5 | 1114,5 |
| Ecart à 22,5min (%) | | 4,6 | 2,2 | 0,1 | 3,7 | 1,1 | 1,8 | 2,5 | 2,3 | 3,2 |
| Lue | à 30 min | 1367,5 | 1304,1 | 1429,7 | 1400,3 | 1440,0 | 1382,6 | 1455,9 | 1484,8 | 1507,6 |
| Pesée | | 1316,0 | 1245,5 | 1383,5 | 1353,0 | 1400,0 | 1337,0 | 1409,0 | 1433,5 | 1455,5 |
| Ecart à 30 min (%) | | 3,9 | 4,7 | 3,3 | 3,5 | 2,9 | 3,4 | 3,3 | 3,6 | 3,6 |

Le tableau 5 présente le traitement statistique effectué en accord avec la norme ISO 5725-2, des masses lues sur le TEOM-FDMS et des masses pesées du filtre TEOM pour des temps de chargement de 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 min.

Tableau 5 : Traitement statistique, effectué en accord avec la norme ISO 5725-2, sur les masses lues sur le TEOM-FDMS et les masses pesées du filtre TEOM pour des temps de chargement de 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 min

| | | Valeur moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Répétabilité | | Reproductibilité | |
|------------|------------|---|-------------------------------------|---------|-------------------------------------|---------|
| | | | Absolu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Relatif | Absolu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Relatif |
| TEOM Lue | 7,5 min | 358,1 | 12,0 | 3,4% | 11,1 | 3,1% |
| TEOM Pesée | | 352,9 | 12,7 | 3,6% | 11,6 | 3,3% |
| TEOM Lue | à 15 min | 802,9 | 38,2 | 4,8% | 40,9 | 5,1% |
| TEOM Pesée | | 794,2 | 35,5 | 4,5% | 29,3 | 3,7% |
| TEOM Lue | à 22,5 min | 1116,7 | 38,3 | 3,4% | 55,0 | 4,9% |
| TEOM Pesée | | 1125,9 | 26,4 | 2,3% | 26,4 | 2,3% |
| TEOM Lue | à 30 min | 1419,2 | 42,7 | 3,0% | 68,3 | 4,8% |
| TEOM Pesée | | 1370,3 | 46,1 | 3,4% | 70,1 | 5,1% |

Les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité sont respectivement compris entre 2,3 et 4,8% et entre 2,3 et 5,1% pour les masses pesées et lues sur le TEOM-FDMS. Ces données apparaissent totalement cohérentes avec les mesures SMPS dont les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité varient de 1 à 5% pour les principaux paramètres pris en compte.

7. COMPARAISON DES MASSES OBTENUES AVEC LE TEOM-FDMS ET LE PORTE FILTRE EXTERNE

Le tableau 6 présente une comparaison des masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe, pour neuf expériences menées sur trois jours différents, et des masses pesées et lues liées à la mesure avec le TEOM-FDMS, pour neuf autres expériences menées sur trois autres jours. Les moyennes et les écarts-types associés à ces mesures sont également présentés dans ce tableau.

Il est important de noter que les masses particulières prélevées sur le filtre TEOM grâce au porte-filtre externe sont comparables (même ordre de grandeur) aux masses pesées et lues liées à la mesure avec le TEOM-FDMS.

Cependant, de par le fonctionnement du TEOM-FDMS, à savoir la moitié du temps de prélèvement effectué directement sur le filtre TEOM et l'autre moitié du temps de prélèvement effectué en passant par le filtre total du module Peltier du FDMS, les masses liées au porte filtre externe auraient dû être deux fois plus importante en raison d'un temps de prélèvement double. Après une expertise complète du montage expérimental, il s'avère que la cause de cette anomalie s'explique par un dysfonctionnement du Régulateur de Débit Massique (RDM) au cours de ces expériences.

Tableau 6 : Comparaison des masses obtenues avec le porte-filtre externe et le TEOM-FDMS

| | | J1 | | | J2 | | | J3 | | | Moyenne globale (µg) | | |
|--------------|------------|-------------|---------|------------|-------------|---------|------------|-------------|---------|------------|----------------------|--------|--------|
| | | Masses (µg) | Moyenne | Ecart type | Masses (µg) | Moyenne | Ecart type | Masses (µg) | Moyenne | Ecart type | | | |
| Porte-filtre | 7,5 min | 409,0 | 398,0 | 10,5 | 404,5 | 397,3 | 6,3 | 382,5 | 397,7 | 13,3 | 397,7 | | |
| | | 397,0 | | | 393,0 | | | 403,5 | | | | | |
| | | 388,0 | | | 394,5 | | | 407,0 | | | | | |
| TEOM Lue | | 358,0 | 352,1 | 10,0 | 356,1 | 361,7 | 10,1 | 345,6 | 360,5 | 15,3 | | 358,1 | |
| 357,7 | | 355,6 | | | 359,6 | | | | | | | | |
| 340,5 | | 373,4 | | | 376,1 | | | | | | | | |
| TEOM Pesée | | 366,5 | 347,2 | 18,3 | 349,0 | 354,5 | 7,9 | 358,5 | 357,2 | 9,1 | | | 352,9 |
| 345,0 | | 351,0 | | | 347,5 | | | | | | | | |
| 330,0 | | 363,5 | | | 365,5 | | | | | | | | |
| Porte-filtre | à 15 min | 873,0 | 815,7 | 50,6 | 786,0 | 820,5 | 39,1 | 806,0 | 811,0 | 11,8 | 815,7 | | |
| | | 777,5 | | | 812,5 | | | 802,5 | | | | | |
| | | 796,5 | | | 863,0 | | | 824,5 | | | | | |
| TEOM Lue | | 769,2 | 822,2 | 47,0 | 764,6 | 772,8 | 36,5 | 833,5 | 813,6 | 28,9 | | 802,9 | |
| 858,8 | | 812,7 | | | 780,5 | | | | | | | | |
| 838,7 | | 741,1 | | | 826,9 | | | | | | | | |
| TEOM Pesée | | 752,0 | 799,2 | 44,3 | 784,5 | 792,3 | 35,4 | 804,5 | 791,0 | 23,8 | | | 794,2 |
| 840,0 | | 831,0 | | | 763,5 | | | | | | | | |
| 805,5 | | 761,5 | | | 805,0 | | | | | | | | |
| Porte-filtre | à 22,5 min | 1201,5 | 1186,0 | 18,9 | 1197,5 | 1182,3 | 14,8 | 1173,5 | 1178,2 | 9,9 | 1182,2 | | |
| | | 1191,5 | | | 1168,0 | | | 1171,5 | | | | | |
| | | 1165,0 | | | 1181,5 | | | 1189,5 | | | | | |
| TEOM Lue | | 1194,8 | 1168,8 | 59,4 | 1062,7 | 1087,5 | 24,5 | 1091,0 | 1093,8 | 16,6 | | 1116,7 | |
| 1210,8 | | 1111,8 | | | 1111,7 | | | | | | | | |
| 1100,9 | | 1087,9 | | | 1078,9 | | | | | | | | |
| TEOM Pesée | | 1142,0 | 1142,2 | 42,8 | 1104,0 | 1112,0 | 11,0 | 1119,0 | 1123,7 | 12,2 | | | 1125,9 |
| 1185,0 | | 1124,5 | | | 1137,5 | | | | | | | | |
| 1099,5 | | 1107,5 | | | 1114,5 | | | | | | | | |
| Porte-filtre | à 30 min | 1523,5 | 1546,5 | 24,1 | 1550,5 | 1547,5 | 18,2 | 1569,5 | 1550,5 | 22,3 | 1548,2 | | |
| | | 1571,5 | | | 1528,0 | | | 1556,0 | | | | | |
| | | 1544,5 | | | 1564,0 | | | 1526,0 | | | | | |
| TEOM Lue | | 1367,5 | 1367,1 | 62,8 | 1400,3 | 1407,6 | 29,4 | 1455,9 | 1482,8 | 25,9 | | 1419,2 | |
| 1304,1 | | 1440,0 | | | 1484,8 | | | | | | | | |
| 1429,7 | | 1382,6 | | | 1507,6 | | | | | | | | |
| TEOM Pesée | | 1316,0 | 1315,0 | 69,0 | 1353,0 | 1363,3 | 32,7 | 1409,0 | 1432,7 | 23,3 | | | 1370,3 |
| 1245,5 | | 1400,0 | | | 1433,5 | | | | | | | | |
| 1383,5 | | 1337,0 | | | 1455,5 | | | | | | | | |

8. CONCLUSION GENERALE

L'objectif final de cette étude est de développer une méthode d'étalonnage en masse des appareils de mesure des concentrations massiques particulières dans l'air ambiant type TEOM-FDMS consistant à :

- ü Injecter des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps d'une part, sur le filtre du TEOM-FDMS en passant par le système de prélèvement (hors tête de prélèvement) et d'autre part, sur un filtre externe,
- ü Comparer les concentrations massiques mesurées par le TEOM-FDMS avec les concentrations massiques « vraies » mesurées par la méthode de référence (méthode gravimétrique) sur le filtre.

En début 2010, la procédure d'étalonnage a dû être repensée à la suite des résultats obtenus en 2009 et des échanges techniques avec l'INERIS notamment sur le taux d'humidité trop élevé de l'aérosol circulant dans le TEOM-FDMS et susceptible de l'endommager, ce qui a impliqué de nombreux essais et a retardé les essais initialement prévus à l'INERIS pour 2010 en 2011.

En 2012, le LNE a poursuivi l'optimisation de la procédure d'étalonnage des TEOM-FDMS suite aux essais effectués en 2010 de la façon suivante :

- ü Utilisation et optimisation d'un nouveau générateur (Constant Output Atomizer, model 3076, TSI) permettant d'améliorer la stabilité temporelle de la génération d'aérosols,
- ü Mise en place d'un nouveau porte-filtre externe, adapté au filtre TEOM, permettant de caractériser le générateur de particules.

La caractérisation de l'aérosol produit et la qualification du générateur, en mode « recirculation » et « non recirculation », en terme de répétabilité, de reproductibilité et de linéarité ont été effectuées grâce à un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) composé d'un analyseur à mobilité différentiel (DMA, modèle 3080, TSI) et d'un compteur de particules (CPC, modèle 3775, TSI). Le mode « recirculation » est apparu comme étant le plus approprié pour cette étude. Les essais ont montré une variation temporelle (sur 30 min) du chargement particulaire total comprise entre 58 et 86 µg/min. Les différents paramètres caractéristiques des distributions en nombre et en masse obtenues grâce au SMPS (concentrations, diamètre médian, diamètre moyen, diamètre modal) ont fait l'objet d'un traitement statistique en accord avec la norme ISO 5725-2. Les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité varient de 1 à 5% pour les différents paramètres pris en compte sauf pour le diamètre modal qui présente des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité de 11 et 17%.

Le générateur a été ensuite couplé à un nouveau porte-filtre externe. Des masses de KCl ont été générées et impactées sur des filtres type filtre TEOM placés dans ce nouveau porte-filtre. Des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité compris entre 2 et 5% ont été obtenus pour la mesure des masses pesées du filtre TEOM inséré dans le nouveau porte-filtre.

Dans le cadre du couplage du générateur avec le TEOM-FDMS, les masses de KCl lues sur le TEOM-FDMS ont été relevées à 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 minutes pour neuf essais réalisés sur trois jours. Pour chacune de ces expériences, la pesée des filtres TEOM a également été effectuée.

Ces nouveaux essais de couplage ont conduit à des écarts relatifs compris :

- ? entre 0,1 et 4,7% entre les masses lues sur le TEOM-FDMS et les masses pesées du filtre TEOM-FDMS ;
- ? entre 1,6 et 10,0% entre les masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe et les masses lues sur le TEOM-FDMS ;
- ? entre 2,6 et 11,5% entre les masses pesées du filtre TEOM inséré dans le porte-filtre externe et du filtre TEOM-FDMS.

Cependant, de par le fonctionnement du TEOM-FDMS, le prélèvement est effectué durant la moitié du temps directement sur le filtre TEOM et pendant l'autre moitié du temps en passant par le filtre total du module Peltier du FDMS. De ce fait, les masses liées au porte filtre externe auraient dû être deux fois plus importantes en raison d'un temps de prélèvement double, ce qui n'est pas observé puisque les masses du filtre inséré dans le porte-filtre externe d'une part et celles pesées pour les filtres TEOM ou lues sur le TEOM-FDMS sont proches pour un même temps de prélèvement.

Après une expertise complète du montage expérimental, il s'avère que la cause de cette anomalie s'explique par un dysfonctionnement du Régulateur de Débit Massique (RDM). Cet appareil devra donc être réparé ou changé si nécessaire ; un étalonnage en débit devra également être effectué avant reprise des essais.

Après résolution du problème constaté, les essais menés au cours de cette étude seront poursuivis en 2013 par le couplage du système de génération mis en place avec des TEOM-FDMS sur le site de l'INERIS à Verneuil-en-Halatte. Cette perspective impliquera en amont des travaux pour rendre le système de génération portable (ajout d'un compresseur d'air...).