



### Développement d'un dispositif d'étalonnage des appareils mesurant les concentrations massiques de particules



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

**DEVELOPPEMENT D'UN DISPOSITIF D'ETALONNAGE DES  
APPAREILS MESURANT LES CONCENTRATIONS MASSIQUES DE  
PARTICULES**

---

*François Gaie-Levrel, Claire Debray, Charles Motzkus, Tatiana Macé (LNE)*

*Christophe Debert, Grégory Abbou, Christophe Ampe,  
Gérald Lacondemine, Laurent Gauvin (Airparif)*

**Novembre 2014**



## 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'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). 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 MEDDE et aux AASQA.

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

## TABLE DES MATIERES

---

<b>RESUME .....</b>	<b>7</b>
<b>REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....</b>	<b>9</b>
<b>1. CONTEXTE .....</b>	<b>10</b>
<b>2. RAPPEL DE L'ETUDE 2013 .....</b>	<b>10</b>
<b>3. OBJECTIF.....</b>	<b>11</b>
<b>4. METHODE D'ETALONNAGE ET MATERIEL UTILISE .....</b>	<b>11</b>
4.1 Description du générateur .....	11
4.2. Optimisation du protocole d'étalonnage.....	12
4.3. Caractérisation du générateur portable .....	12
4.3.1. Description du SMPS .....	12
4.3.2. Caractérisation avec le SMPS .....	14
<b>5. CARACTERISATION DU GENERATEUR PORTABLE AVEC LE PORTE-FILTRE EXTERNE .</b>	<b>15</b>
5.1 Description du porte-filtre externe utilisé .....	15
5.2. Mode opératoire .....	16
5.3. Résultats obtenus.....	17
5.4. Détermination de la reproductibilité globale .....	19
<b>6. COUPLAGE DU SYSTEME PORTABLE DE GENERATION AVEC LE TEOM-FDMS DU LNE .....</b>	<b>19</b>
6.1. Rappel du fonctionnement classique du TEOM-FDMS (SOURCE : ECOMESURE).....	19
6.2. Mode opératoire .....	20
6.3. Résultats obtenus avec le TEOM-FDMS du LNE.....	21
6.4. Comparaison des masses obtenues avec le TEOM-FDMS du LNE et le porte-filtre externe .....	22
<b>7. DEPLOIEMENT DU GENERATEUR SUR SITE : TESTS DE COUPLAGE AVEC 5 TEOM- FDMS CHEZ AIRPARIF .....</b>	<b>26</b>
7.1 Description des TEOM-FDMS testés .....	26
7.2 Résultats obtenus chez Airparif (Laboratoire + stations de mesure) .....	27
7.2.1 Résultats obtenus au laboratoire d'Airparif.....	27
7.2.2 Résultats obtenus au sein de deux stations de mesure d'Airparif.....	30

7.2.3 Conclusion .....	31
<b>8. CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>31</b>
<b>9. PERSPECTIVES .....</b>	<b>32</b>
<b>10. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>33</b>

## 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 pesées postérieures au prélèvement.

A l'heure actuelle, cet appareil est étalonné à l'aide de cales étalons raccordées au système international. Ces cales, ayant des masses de l'ordre de 80-100 mg, permettent de vérifier la constante d'étalonnage de la microbalance. Le contrôle de sa linéarité est effectué grâce à trois cales étalons ayant des différences de masses de l'ordre de la dizaine de mg. En considérant un débit volumique du TEOM-FDMS de 3 L/min, la valeur limite pour les  $\text{PM}_{10}$  ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne journalière) représente une masse particulaire d'environ 2  $\mu\text{g}$  sur 15 min de prélèvement. La différence de masse des cales étalons n'est donc pas représentative des masses particulaires atmosphériques prélevées sur un quart d'heure. De plus, l'utilisation de ces cales ne permet pas de prendre en compte un éventuel dysfonctionnement du système de prélèvement en amont de la mesure de la masse et du système de filtration intrinsèque à la microbalance.

Par conséquent, le LNE a proposé de **développer une méthode d'étalonnage en masse des TEOM-FDMS** qui consiste à :

- Générer et prélever des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps (prélèvement de masses particulaires inférieures à 5 mg sur une demi-heure pour l'année 2013 pour la phase d'optimisation, avec un objectif de descendre à une masse particulaire inférieure à 100  $\mu\text{g}$  sur une demi-heure pour cette étude 2014), 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,
- Puis comparer les masses mesurées par le TEOM-FDMS avec les masses « vraies » mesurées par la méthode gravimétrique sur le filtre externe.

En considération de l'ensemble des éléments précités, cette méthode a également été développée pour mettre en place un étalonnage des TEOM-FDMS (1) - pour une gamme de masse inférieure à celle des cales étalons et (2) - réalisable dans des conditions proches de leur fonctionnement « normal ».

Lors de l'étude menée en 2013, il avait été généré des masses particulaires comprises entre 1000  $\mu\text{g}$  et 4000  $\mu\text{g}$  à des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes. Au vu des bons résultats de répétabilité et de reproductibilité obtenus lors de cette étude, il est apparu intéressant d'orienter l'utilisation de ce générateur portable vers des étalonnages caractérisés par des masses particulaires plus faibles et donc d'ajuster la procédure pour générer des masses de particules inférieures à 100  $\mu\text{g}$  afin d'être dans une gamme plus représentative vis à vis des mesures atmosphériques.

Ainsi, lors de l'étude 2014, la procédure liée à cette méthode d'étalonnage en masse des TEOM-FDMS a été ajustée dans cet objectif et également pour la rendre exécutable dans les stations de mesure des AASQA. Un domaine de masses de référence a été déterminé par la méthode gravimétrique à l'aide d'un porte-filtre externe et ceci pour 108 expériences menées sur 12 jours pour un temps de prélèvement donné (soit 324 expériences au total). Les masses de référence obtenues, grâce à l'application de la norme ISO 5725-2, sont respectivement égales à  $34 \pm 9 \mu\text{g}$ ,  $64 \pm 8 \mu\text{g}$  et  $95 \pm 11 \mu\text{g}$  aux temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes respectivement. Les incertitudes associées représentent les écarts-types de reproductibilité élargis ( $k=2$ ).

Dans ce cadre, les résultats liés à la caractérisation du générateur grâce à la méthode gravimétrique ont conduit à des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité plus importants (inférieurs à 13 %) en comparaison avec l'étude 2013 (inférieur à 5 %), ceci étant lié à la réduction de la masse particulaire produite.

A l'issue de cette caractérisation, le couplage du générateur avec le TEOM-FDMS du LNE a permis une comparaison globale entre le domaine de référence et les masses moyennes lues et pesées obtenues pour les mesures du TEOM-FDMS pour les mêmes temps de prélèvement. Cette comparaison a mis en évidence une sous-estimation des valeurs de masses lues et pesées du TEOM-FDMS du LNE dans cette gamme de masse particulaire (gamme du «  $\mu\text{g}$  »). L'écart global obtenu entre les masses moyennes des mesures du porte-filtre externe et les masses pesées/lues du filtre du TEOM-FDMS est de 25 %. Afin de comprendre l'origine de cet écart, des essais d'efficacité de filtration seront menés sur le TEOM-FDMS du LNE.

En aval de ces essais, ce phénomène n'a pas été observé lors du couplage du générateur avec cinq autres TEOM-FDMS de différents types (1400 et 1405F) au sein du laboratoire d'Airparif et dans deux de leurs stations de mesure. Les mesures effectuées au laboratoire ont été caractérisées par des écarts relatifs, entre les masses moyennes des mesures liées au porte-filtre externe et les mesures lues sur chaque TEOM-FDMS, compris entre 0,5 % et 13,8 % pour la gamme «  $\mu\text{g}$  » et entre 0,8 % et 10,5 % pour la gamme « mg ». Dans le cadre des mesures sur site (stations de Nogent-sur-Marne et de Bobigny) ces écarts relatifs sont compris entre 1,1 % et 12,9 % pour la gamme «  $\mu\text{g}$  » et entre 0,4 % et 6,7 % pour la gamme « mg ». Ces essais ont également permis d'identifier concrètement les contraintes techniques liées à l'utilisation du générateur sur le terrain.



## REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

---

Le LCSQA/LNE souhaite remercier l'équipe d'Airparif pour leur chaleureux accueil au sein de leur laboratoire ainsi que pour leur disponibilité et leur soutien technique lors des essais effectués au sein de leurs stations urbaines.

## 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 des TEOM-FDMS. A l'heure actuelle, cet appareil est étalonné à l'aide de cales étalons raccordées au système international. Ces cales, ayant des masses de l'ordre de 80-100 mg, permettent de vérifier la constante d'étalonnage de la microbalance. Le contrôle de sa linéarité est effectué grâce à trois cales étalons ayant des différences de masses de l'ordre de la dizaine de mg. En considérant un débit volumique du TEOM-FDMS de 3 L/min, la valeur limite pour les PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup> en moyenne journalière) représente une masse particulaire d'environ 2 µg sur 15 min de prélèvement. La différence de masse des cales étalons n'est donc pas représentative des masses particulaires atmosphériques prélevées sur un quart d'heure. De plus, l'utilisation de ces cales ne permet pas de prendre en compte un éventuel dysfonctionnement du système de prélèvement en amont de la mesure de la masse et du système de filtration intrinsèque à la microbalance.

## 2. RAPPEL DE L'ETUDE 2013

---

En 2013, le développement de la portabilité du système de génération a été effectué. Des essais ont ensuite été effectués en couplant ce nouveau système de génération portable avec le TEOM-FDMS du LCSQA/LNE, puis avec trois différents types de TEOM-FDMS sur le site du LCSQA/INERIS à Verneuil-en-Halatte.

Lors de cette étude, un domaine de masses de référence a été déterminé grâce aux mesures « porte filtre externe » calculé pour 27 expériences menées sur 9 jours différents. Les masses de référence obtenues aux temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes, en prenant en compte les écarts-types de reproductibilité (k=2) obtenus grâce à l'application de la norme ISO 5725-2, sont respectivement égales à  $1260 \pm 101$  µg ;  $2507 \pm 163$  µg et  $3759 \pm 242$  µg.

Il a ainsi été effectué une comparaison globale entre ce domaine de référence et les masses moyennes pesées et lues obtenues pour chacun des quatre différents « TEOM-FDMS » impliqués dans cette étude. Il ressort de cette comparaison une validation des mesures « TEOM-FDMS », pesées et lues, avec les mesures gravimétriques.

Les résultats ont conduit à des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité plus faibles (inférieurs à 5,1%) en comparaison avec les études précédentes. Dans le cadre des essais liés aux TEOM-FDMS 1400AB, il a globalement été observé que la masse lue sur le TEOM-FDMS est supérieure à la masse pesée du filtre TEOM-FDMS avec des écarts de 6% au maximum. Ce phénomène n'a pas été remarqué dans le cas du TEOM-FDMS 1405-F « nouvelle génération ». Cependant, cet effet de « surestimation » des masses lues par rapport aux masses pesées devient non significatif avec la prise en compte des incertitudes associées (écarts-types de reproductibilité, k=2).

### 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 ci-dessus et qui consiste à :

- Générer et prélever des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps (prélèvement de masses particulaires inférieures à 5 mg sur une demi-heure pour l'année 2013 pour la phase d'optimisation, avec un objectif de descendre à une masse particulaire inférieure à 100 µg sur une demi-heure pour cette étude 2014), 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,
- Puis comparer les masses mesurées par le TEOM-FDMS avec les masses « vraies » mesurées par la méthode gravimétrique sur le filtre externe.

En considérant l'ensemble des éléments précités, cette méthode a également été développée pour mettre en place un étalonnage des TEOM-FDMS (1) - pour une gamme de masse inférieure à celle des cales étalons et (2) - réalisable dans des conditions proches de leur fonctionnement « normal ». 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.

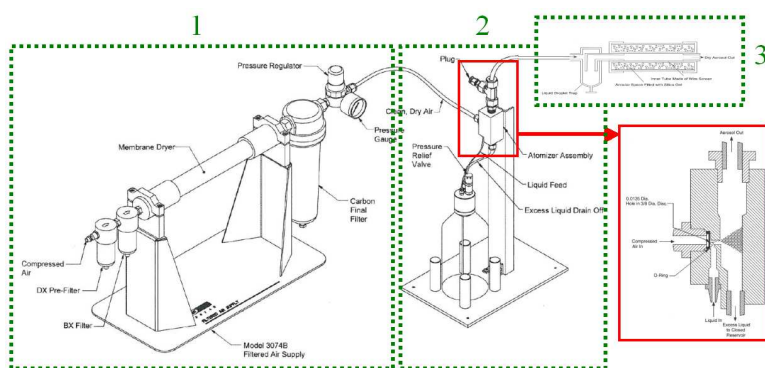
Par conséquent, en 2014, le LCSQA-LNE a ajusté la procédure liée à cette méthode d'étalonnage en masse des TEOM-FDMS pour générer des masses particulaires inférieures à 100 µg sur 30 min de prélèvement, et pour la rendre exécutable dans les stations de mesure des AASQA. La caractérisation du générateur portable a été effectuée en déterminant sa répétabilité et sa reproductibilité grâce à la méthode gravimétrique. Afin de tester la nouvelle procédure d'étalonnage et de déterminer sa faisabilité de mise en œuvre « en routine », le générateur portable a été couplé à cinq TEOM-FDMS de différents types (1400 et 1405F) au sein du laboratoire d'Airparif et dans deux de leurs stations de mesure (Nogent-sur-Marne et Bobigny).

### 4. METHODE D'ETALONNAGE ET MATERIEL UTILISE

---

#### 4.1 Description du générateur

A l'instar de l'étude 2013, le générateur utilisé est un nébuliseur du type « Constant Output Atomizer » (modèle 3076, TSI) et permet de générer un aérosol polydispersé à partir de la nébulisation d'une solution (Figure 1A,B). Grâce à un compresseur portable, ce générateur est alimenté en air comprimé qui est préalablement séché et filtré par un système adapté (Air Supply System, modèle 3074, TSI). L'aérosol produit traverse ensuite deux sècheurs par diffusion (modèle 3062, TSI) permettant de sécher les particules.



(A)



(B)

**Figure 1 :** (A) - Schéma du système portable 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 deux sècheurs par diffusion (TSI), (B) - Photo du système portable de génération.

## 4.2. Optimisation du protocole d'étalonnage

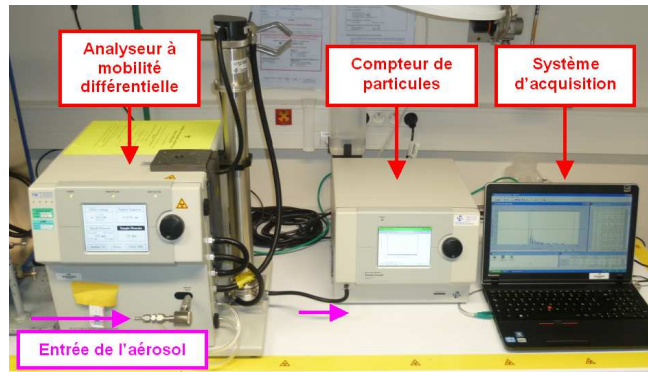
Afin de générer des masses particulaires plus faibles par rapport à l'étude 2013, la concentration des solutions de KCl a été fixée à 0,1 g/L dans le cadre de cette étude pour obtenir environ 100 µg de chargement particulaire pour 30 minutes de prélèvement. De plus, pour que cette méthode d'étalonnage soit facilement mise en place au sein des stations de mesure des AASQA dans le cadre de cette étude, les solutions de KCl ont été préparées par volume de 5 L afin d'être transportables et couvrir une journée entière d'essais. Concernant le gel de silice utilisé au sein des sècheurs par diffusion, ce dernier a été fractionné en différents lots afin de pouvoir l'utiliser sur le terrain en s'affranchissant des contraintes liées à l'utilisation d'une étuve.

Et enfin, avec l'objectif de rendre le système de génération le plus simple d'utilisation, une vanne 4 voies a également été mise en place en aval de la génération de l'aérosol (voir Figure 5 pour plus d'informations).

## 4.3. Caractérisation du générateur portable

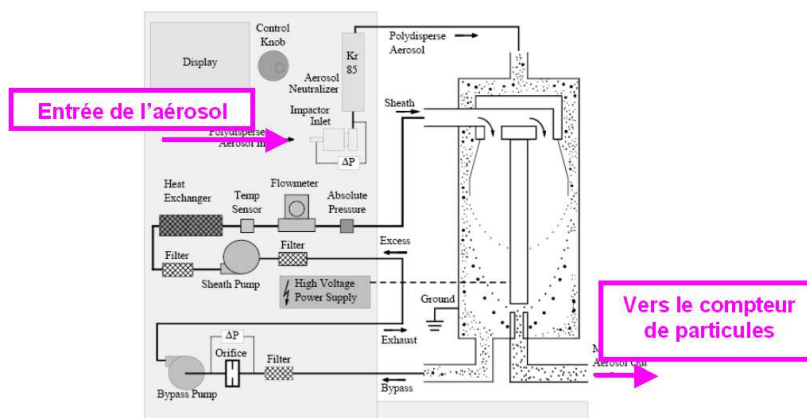
### 4.3.1. Description du SMPS

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 : Photographie du SMPS (Analyseur à mobilité différentielle couplé à un compteur de particules)**

Le SMPS mesure la concentration en nombre 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. La sélection des particules au sein du DMA est dépendante du diamètre des particules et de leur nombre de charge électrique.



**Figure 3 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur à mobilité différentielle (DMA)**

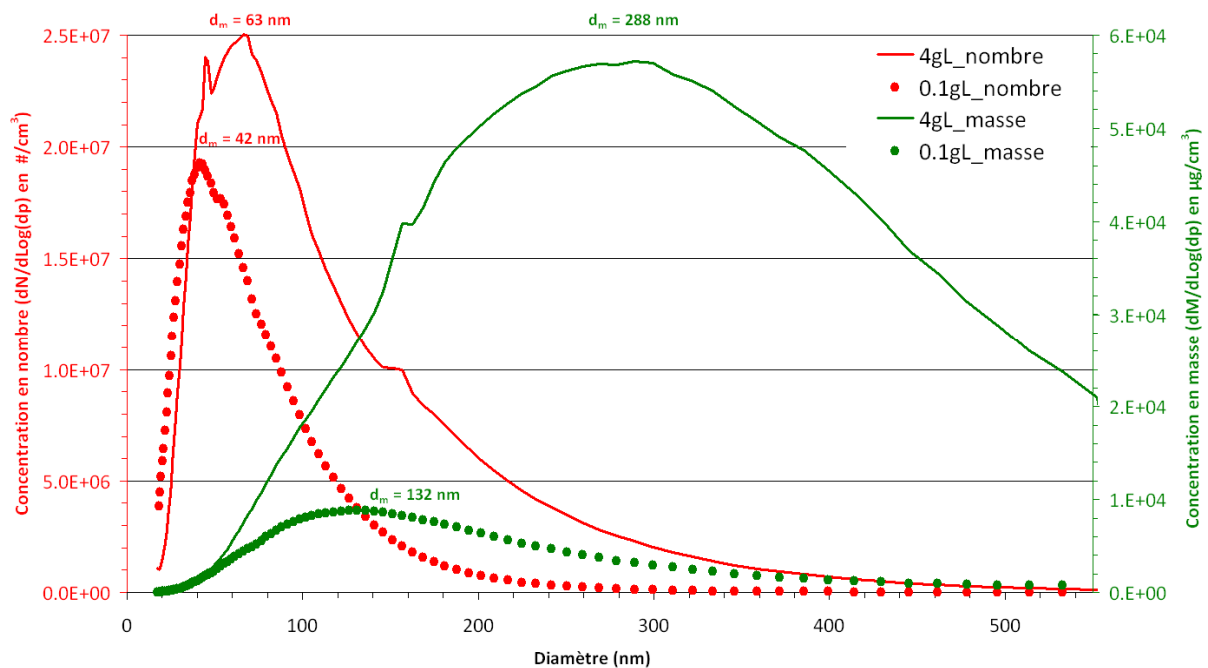
Le CPC compte le nombre de particules pour chaque  $d_m$  sélectionné. Pour ce faire, l'aérosol qui entre au sein du CPC est exposé à une vapeur de butanol. Le flux de particules et de vapeur passe ensuite à travers un condenseur où la vapeur de butanol condense sur l'ensemble des particules. Ce phénomène 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  $cm^3$ .

### 4.3.2. Caractérisation avec le SMPS

Dans le but de caractériser l'aérosol produit à partir de la solution de KCl à 0,1 g/L, des mesures ont été effectuées grâce au SMPS précédemment décrit. Chaque mesure a été effectuée sur 15 minutes environ avec un pas temporel de 2 minutes et 15 secondes en raison du temps nécessaire au SMPS pour balayer la gamme de diamètre de mobilité ( $d_m$ ) prise en compte. Des mesures similaires ont également été réalisées avec la solution de KCl à 4 g/L.

La figure 4 présente la distribution granulométrique des solutions de KCl à 0,1 g/L (courbes en pointillé) et à 4 g/L (courbes en trait plein). Les courbes de couleurs rouge et verte représentent respectivement les distributions en nombre et en masse. Les diamètres sont en abscisse (en nm) et, en ordonnées, la concentration moyenne en nombre (particules/cm<sup>3</sup>) est indiquée sur l'axe de gauche (axe rouge) et la concentration moyenne en masse (µg/cm<sup>3</sup>) sur l'axe de droite (axe vert). Les valeurs des diamètres modaux sont également présentées sur cette figure et représentent la valeur du diamètre pour lequel il y a le plus grand nombre de particules.

A noter également que le logiciel commercial du SMPS (AIM v9.0, TSI) calcule la distribution granulométrique en masse (en µg.cm<sup>-3</sup>) à partir de la distribution en nombre en prenant en compte la masse volumique des particules de KCl ( $\rho = 1,98 \text{ g.cm}^{-3}$ ).



**Figure 4:** Distribution granulométrique en nombre et en masse d'aérosols de KCl produits à partir de solutions à 0,1 g/L (courbes en pointillé) et 4 g/L (courbes en trait plein)

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. Le diamètre moyen correspond à la moyenne arithmétique calculée sur la population de diamètres. Comme mentionné précédemment, le diamètre modal correspond à la valeur de diamètre pour laquelle il y a le plus grand nombre de particules.

**Tableau 1 : Paramètres caractéristiques des distributions en nombre et en masse pour des aérosols de KCl produits par nébulisation de solutions ayant des concentrations de 0,1 et 4 g/L**

		0,1 g/L	4 g/L
		Valeur moyenne	
Distribution en nombre	Concentration moyenne ( $\#/cm^3$ )	$1,1 \times 10^7$	$1,7 \times 10^7$
	Diamètre médian (nm)	47	66
	Diamètre moyen (nm)	56	84
	Diamètre modal (nm)	42	63
Distribution en masse	Concentration moyenne ( $\mu g/m^3$ )	$5,5 \times 10^3$	$3,4 \times 10^4$
	Diamètre médian (nm)	128	238
	Diamètre moyen (nm)	150	254
	Diamètre modal (nm)	132	288

Les concentrations moyenne en masse des solutions à 0,1 et 4 g/L sont respectivement de  $5,5 \times 10^3$  et  $3,4 \times 10^4 \mu g/m^3$ . Ceci apparaît cohérent en terme de chargement particulaire du fait que l'aérosol produit à partir de la solution à 0,1 g/L présente une distribution granulométrique caractérisée par des diamètres et des concentrations plus faibles en comparaison avec l'aérosol produit à partir de la solution à 4 g/L.

## 5. CARACTERISATION DU GENERATEUR PORTABLE AVEC LE PORTE-FILTRE EXTERNE

La méthode gravimétrique 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-FDMS, (2) - de déterminer les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité dans le temps du générateur de particules.

Dans le cadre de cette caractérisation, 9 essais par jour ont été réalisés pour chacun des trois temps de prélèvement, à raison de 3 jours par semaine sur 4 semaines (soit 324 essais au total) afin d'obtenir une caractérisation globale du système portable de génération avec la prise en compte de déplacements sur sites.

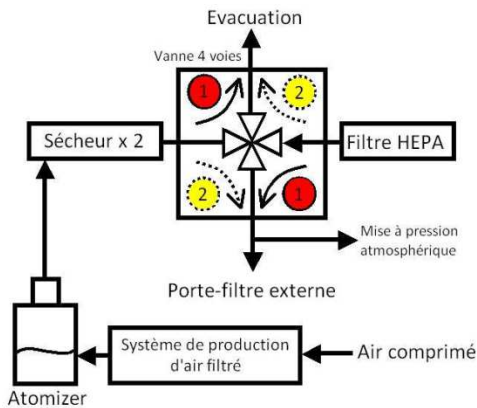
### 5.1 Description du porte-filtre externe utilisé

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 2013 conduit à un écart de 3,6 % entre la masse moyenne de pesée du filtre de l'analyseur TEOM-FDMS et celle du filtre associé à un porte-filtre externe. Pour réaliser la caractérisation par la méthode gravimétrique pour cette étude 2014, un porte-filtre classique de 47 mm a été utilisé avec des filtres « Pallflex ® » de type « Emfab™ TX40HI20-WW » constitué de microfibrilles de verre borosilicate renforcées avec un tissu de verre tissé et collé grâce à du PTFE. Le mode opératoire associé est présenté au paragraphe suivant.



## 5.2. Mode opératoire

La figure 5 présente le schéma de couplage du système portable de génération avec le porte-filtre externe de 47 mm. Avant le début d'un essai, la vanne 4 voies est en position rouge, c'est-à-dire que l'aérosol est envoyé vers l'évacuation et que le porte-filtre externe est relié au filtre HEPA. Aucune particule ne peut donc se déposer sur le filtre du porte-filtre externe. Pour débiter un essai, la vanne 4 voies est basculée en position jaune. L'aérosol est alors prélevé par le filtre inséré au sein du porte-filtre externe.



*Avant le début de l'essai :*

*Porte-filtre externe sur évacuation (vanne en position rouge)*

*Pendant l'essai :*

*Porte-filtre externe sur générateur (vanne en position jaune)*

**Figure 5 : Couplage du système portable de génération avec le porte-filtre externe de 47 mm**

Le mode opératoire adopté pour la caractérisation du générateur est le suivant :

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

La technique adaptée à la pesée des filtres est la double pesée par comparaison à un filtre témoin. Ce protocole consiste à comparer deux fois le filtre à un filtre témoin avant, puis après le dépôt de particules. Le processus est donc le suivant :

- Peser le filtre témoin : lecture sur la balance de la valeur  $T_1$
- Peser le filtre vierge : lecture sur la balance de la valeur  $E_{v1}$
- Peser le filtre vierge : lecture sur la balance de la valeur  $E_{v2}$
- Peser le filtre témoin : lecture sur la balance de la valeur  $T_2$

Entre la première et la seconde pesée d'un filtre, celui-ci est retiré de la balance, puis redéposé sur le plateau après quelques secondes. Le résultat d'une telle comparaison permet de connaître l'écart de justesse  $\Delta X_v$  entre le filtre vierge et le filtre témoin selon la relation suivante :

$$\Delta X_v = \frac{E_{v1} - T_1 - T_2 - E_{v2}}{2}$$

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

- Placer le filtre vierge dans le porte-filtre externe ;
- Mettre en fonctionnement le régulateur de débit (Bronkhorst, El-Flow F-201C) ;
- Mettre en route la pompe ;
- Attendre 15 minutes pour le préchauffage débitmètre.

### **Etape 3 : Préparation de la solution de KCl à 0,1 g/L**



- Peser  $500 \pm 2$  mg de KCl ;
- Verser le KCl dans le bécher et le dissoudre totalement en agitant la solution ;
- Verser la solution dans une fiole jaugée de 5 L et compléter avec de l'eau Milli-Q ;
- Bien homogénéiser la solution en retournant la fiole une dizaine de fois ;
- Verser les 5 L de solution dans une bouteille de stockage.

#### **Etape 4 : Préparation du générateur**

- Remplir les deux sécheurs avec du gel de silice régénéré à température ambiante ;
- Remplir la bouteille du générateur avec 1 L de la solution de KCl à 0,1 g/L ;
- Visser la bouteille au générateur et mettre en marche le compresseur ;
- Lancer le générateur en ouvrant la vanne d'arrivée d'air comprimé.

#### **Etape 5 : Caractérisation du générateur avec le porte-filtre externe**

- Attendre 1 minute de fonctionnement du générateur ;
- Passer la vanne en position jaune (Figure 5) et démarrer le chronomètre ;
- A la fin du temps de prélèvement, passer la vanne en position rouge (Figure 5) ;
- Arrêter la pompe et fermer l'arrivée d'air ;
- Sortir le filtre du porte-filtre externe et le conditionner pour la pesée.

#### **Etape 6 : Pesée des filtres chargés**

Suivre le protocole de pesée décrit à l'étape 1 avec  $E_{c1}$  et  $E_{c2}$  correspondant aux pesées du filtre chargé. On obtient alors  $\Delta X_c$  pour le filtre chargé et  $\Delta X_v$  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 prélèvement.

#### **Etape finale : Nettoyage**

- Mettre à zéro la consigne du débitmètre et l'éteindre ;
- Nettoyer la bouteille du générateur avec de l'eau Milli-Q ;
- Faire fonctionner 5 minutes le générateur avec de l'eau Milli-Q pour nettoyer la buse de nébulisation ;
- Vider le gel de silice des sécheurs et le placer à l'étuve pour régénération ;
- Nettoyer la chambre de condensation des sécheurs ;
- Eteindre le compresseur et purger l'air du circuit.

### **5.3. Résultats obtenus**

Le tableau 2 présente les masses moyennes pesées du filtre inséré dans le porte-filtre externe, pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes lors du couplage avec le générateur portable. Pour ces temps de prélèvement, 27 essais ont été réalisés sur 3 jours (J1, J2 et J3) et répétés sur 4 semaines (S1, S2, S3 et S4), soit au total 108 essais sur 12 jours (soit 324 expériences au total).

**Tableau 2** : Masses moyennes pesées du filtre inséré dans le porte-filtre externe pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes. Traitement statistique de ces données effectué selon la norme ISO 5725-2 en terme de répétabilité et reproductibilité (k=1)

			12 min	24 min	36 min	
Essais AVANT déplacement sur site	S1	Valeur moyenne (µg)	39,11	67,06	97,89	
		Ecart-type de répétabilité	Absolu (µg)	2,6	2,9	2,7
			Relatif (%)	6,7	4,3	2,8
		Ecart-type de reproductibilité	Absolu (µg)	2,9	4,2	5,3
			Relatif (%)	7,4	6,2	5,4
		S2	Valeur moyenne (µg)	32,72	66,00	96,94
	Ecart-type de répétabilité		Absolu (µg)	1,5	2,9	2,0
			Relatif (%)	4,7	4,5	2,1
	Ecart-type de reproductibilité		Absolu (µg)	1,9	2,9	2,9
			Relatif (%)	5,8	4,5	3,0
	S3		Valeur moyenne (µg)	32,39	61,44	96,28
		Ecart-type de répétabilité	Absolu (µg)	2,2	2,6	3,3
Relatif (%)			6,6	4,3	3,4	
Ecart-type de reproductibilité		Absolu (µg)	3,1	2,6	3,5	
		Relatif (%)	9,5	4,3	3,6	
Essais APRES déplacement sur site		S4	Valeur moyenne (µg)	29,6	61,5	89,1
	Ecart-type de répétabilité		Absolu (µg)	4,8	5,4	4,8
			Relatif (%)	16,2	8,8	5,4
	Ecart-type de reproductibilité		Absolu (µg)	4,8	5,7	5,7
			Relatif (%)	16,2	9,3	6,4

Les semaines S1, S2 et S3 correspondent à la caractérisation du générateur avant ses déplacements sur site, tandis que la semaine S4 correspond à sa caractérisation après déplacement sur site. Les temps de prélèvement pris en compte sont en accord avec le fonctionnement classique d'un TEOM-FDMS, à savoir avec un temps de rotation de vanne de 6 minutes. Pour chacun de ces essais, un nouveau filtre et une nouvelle solution de KCl ont été utilisés. Le traitement statistique de ces données a été effectué selon la norme ISO 5725-2 en terme de répétabilité et reproductibilité (k=1).

Lors des trois semaines d'essais de caractérisation du générateur sur le porte-filtre externe avant les déplacements sur site (S1, S2 et S3), les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité sont respectivement compris entre 2,1% et 6,7% et entre 3,0% et 9,5% pour les masses pesées du filtre inséré dans le porte-filtre externe. Les écarts-types relatifs les plus élevés correspondent au temps de prélèvement le plus faible (12 minutes). Ceci est également valable pour les essais réalisés après déplacement sur site (S4) pour lesquels les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité sont compris entre 5,4 % et 16,2 % et entre 6,4 % et 16,2 %. Il est important de noter que, pour chaque temps de prélèvement, les masses moyennes diminuent au cours du temps, c'est à dire de S1 à S4. Par la suite, il sera important de vérifier si cette diminution correspond à une éventuelle dérive du système de génération ou à une variation globale, s'il est à nouveau observé une augmentation des masses moyennes.

## 5.4. Détermination de la reproductibilité globale

Le tableau 3 présente le calcul de la reproductibilité globale du système portable de génération avec le porte-filtre externe de par le traitement statistique global des données effectué selon la norme ISO 5725-2 sur les 108 essais réalisés pour chaque temps de prélèvement de 12, 24 et 36 min.

**Tableau 3 : Traitement statistique global, effectué selon la norme ISO 5725-2 sur les 108 essais réalisés, pour les masses pesées du filtre inséré dans le porte-filtre externe pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 min (k=1)**

		Valeur moyenne (µg)	Ecart type de répétabilité		Ecart-type de reproductibilité	
			Absolu (µg)	Relatif	Absolu (µg)	Relatif
Porte Filtre	12 min	33,5	4,2	12,6%	4,2	12,6%
	24 min	64,0	3,6	5,6%	3,6	5,6%
	36 min	95,0	5,2	5,5%	5,2	5,5%

Les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité globaux sont compris entre 5,5 et 12,6 % pour les masses pesées du filtre inséré dans le porte-filtre externe. Ainsi, cette caractérisation globale permet de déterminer un domaine de masse de référence pour les trois temps de prélèvement, à savoir  $34 \pm 9 \mu\text{g}$  ;  $64 \pm 8 \mu\text{g}$  et  $95 \pm 11 \mu\text{g}$  à 12, 24 et 36 min respectivement. Les incertitudes associées correspondent à deux fois l'écart-type de reproductibilité (k=2) avec un arrondi au chiffre supérieur.

## 6. COUPLAGE DU SYSTEME PORTABLE DE GENERATION AVEC LE TEOM-FDMS DU LNE

Le couplage du système portable de génération avec le TEOM-FDMS consiste à générer des particules de KCl afin de comparer les masses pesées et lues, liées à la mesure « TEOM-FDMS », avec les masses obtenues lors de la caractérisation globale « porte-filtre externe » pour des paramètres de génération identiques.

### 6.1. Rappel du fonctionnement classique du TEOM-FDMS (SOURCE : ECOMESURE)

Avant d'être introduits dans le TEOM-FDMS, l'air et les particules en suspension sont séchés par passage dans une colonne déshydratante du type Nafion. Une vanne séquentielle installée en amont de la microbalance TEOM-FDMS dirige alternativement l'air prélevé (1) - soit vers le filtre de collection de la microbalance TEOM-FDMS, (2) - soit vers un filtre de purge refroidi à 4°C.

(1) : Pendant 6 minutes, la vanne séquentielle dirige l'air prélevé 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 située au sein du FDMS. La variation de masse du filtre de collection de la microbalance TEOM-FDMS pendant les 6 minutes de collection représente la masse de poussières non volatiles collectées et permet de calculer la « concentration en poussières non volatiles ».

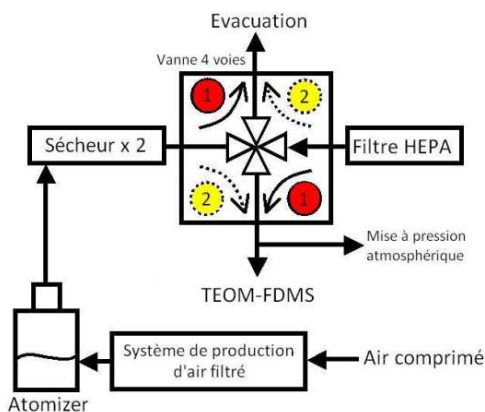
(2) : Pendant les 6 minutes suivantes, la vanne séquentielle dirige l'air vers un filtre de purge refroidi à 4°C. Cette boucle de filtration piège les particules en suspension dans l'air prélevé. L'air filtré est réinjecté en amont de la microbalance TEOM-FDMS. Le filtre TEOM-FDMS ne collectant plus de poussières, la variation de masse du filtre TEOM-FDMS mesurée pendant les 6 minutes est causée par un ensemble de phénomènes physico-chimiques affectant les poussières collectées préalablement par le filtre TEOM-FDMS, dont le plus important est la perte des matières volatilisables. La concentration équivalente calculée à partir de cette variation de masse du filtre TEOM-FDMS est appelée « *concentration en poussières volatiles* ».

Toutes les 6 minutes, le TEOM-FDMS effectue l'opération 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.

## 6.2. Mode opératoire

La figure 6 présente le schéma de couplage du système portable de génération avec le TEOM-FDMS du LNE (TEOM 1400AB équipé d'un module FDMS 8500C). Avant le début d'un essai, la vanne 4 voies est en position rouge, c'est-à-dire que l'aérosol est envoyé vers l'évacuation et que le TEOM-FDMS est relié au filtre HEPA. Aucune particule ne peut donc se déposer sur le filtre du TEOM-FDMS. Pour lancer un essai, la vanne 4 voies est basculée en position jaune. L'aérosol est envoyé vers le TEOM-FDMS et les particules viennent se déposer sur le filtre. Pour terminer l'essai, la vanne 4 voies est rebasculée en position rouge vers l'évacuation.

Dans le cadre de ce couplage avec le TEOM-FDMS du LNE, les masses lues sur l'analyseur et les masses pesées des filtres du TEOM-FDMS ont été exploitées.



*Avant le début de l'essai : Porte-filtre externe sur évacuation (vanne en position rouge)*  
*Pendant l'essai : Porte-filtre externe sur générateur (vanne en position jaune)*

**Figure 6 : Couplage du système portable de génération avec un TEOM-FDMS**

Le mode opératoire adopté lors de ce couplage est le suivant :

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

La méthode de la double pesée a été adoptée pour la pesée du filtre du TEOM-FDMS. Etape identique au paragraphe 5.2

### **Etape 2 : Préparation du TEOM-FDMS**

- Insérer un filtre 47 mm vierge dans le module Peltier du FDMS ;
- Insérer un filtre TEOM-FDMS vierge sur la microbalance et appuyer sur « RUN » ;
- Attendre que l'afficheur soit sur « 4 » et vérifier que « OK » apparaît sur l'afficheur ;
- Appuyer sur « STEP SCREEN » puis sur « Mass concentration » afin de visualiser la position de la vanne du FDMS.

### **Etape 3 : Préparation du générateur**

Etape identique au paragraphe 5.2

### **Etape 4 : Couplage du générateur avec le TEOM-FDMS**

- Attendre le positionnement de la vanne sur la position « BASE » ;
- Dès le rafraîchissement de la masse totale « Tot Mass » sur l'écran du boîtier de contrôle du TEOM-FDMS, basculer la vanne en position jaune (Figure 6) et lancer le chronomètre ;
- A la fin du temps de prélèvement, basculer la vanne en position rouge (Figure 6) ;
- Noter la masse lue sur l'écran du boîtier de contrôle du TEOM-FDMS ;
- Appuyer sur « STOP DATA », sortir le filtre du TEOM-FDMS et le conditionner pour la pesée.

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

Etape identique au paragraphe 5.2

### **Etape finale : Nettoyage**

Etape identique au paragraphe 5.2

## **6.3. Résultats obtenus avec le TEOM-FDMS du LNE**

Le tableau 4 présente les masses moyennes et le traitement statistique, effectué en accord avec la norme ISO 5725-2, des masses lues et des masses pesées du filtre du TEOM-FDMS du LNE. Les valeurs moyennes sont issues de 27 essais réalisés sur 3 semaines (S1, S2 et S3) à raison de 3 jours par semaine (donc 9 jours au total) pour chaque temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes. Pour chacun de ces essais, un nouveau filtre TEOM ainsi qu'une nouvelle solution de KCl ont été utilisés.

Lors de ces essais, un écart relatif moyen de 2,4 % a été calculé entre les valeurs pesées du filtre TEOM-FDMS et les valeurs lues sur l'analyseur. Pour rappel, des écarts relatifs compris entre 2,6 et 5,9 % avaient été obtenus lors de l'étude 2013 dans le cadre de la génération de masses particulières dans la gamme du « mg ».

**Tableau 4 : Masses moyennes et traitement statistique effectué en accord avec la norme ISO 5725-2, pour les masses lues et pesées liées à la mesure « TEOM-FDMS » pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes pour les essais réalisés sur le TEOM-FDMS du LNE**

		Temps (min)	Valeur moyenne (µg)	Ecart-type de répétabilité		Ecart-type de reproductibilité	
				Absolu (µg)	Relatif (%)	Absolu (µg)	Relatif (%)
S1	Pesée	12	11,2	2,66	23,8	2,66	23,8
	Lue		11,4	1,57	13,8	1,57	13,8
	Pesée	24	25,17	2,78	11,0	2,78	11,0
	Lue		26,19	1,81	6,9	3,37	12,9
	Pesée	36	40,00	2,48	6,2	2,61	6,5
	Lue		41,96	2,48	5,9	2,48	5,9
S2	Pesée	12	12,67	2,17	17,2	2,77	21,9
	Lue		11,17	2,38	21,3	2,38	21,3
	Pesée	24	25,17	2,85	11,3	2,85	11,3
	Lue		22,82	2,22	9,7	2,22	9,7
	Pesée	36	38,89	4,26	10,9	4,26	10,9
	Lue		37,52	3,81	10,2	3,81	10,2
S3	Pesée	12	11,61	1,76	15,1	2,11	18,2
	Lue		11,26	1,62	14,4	2,95	26,2
	Pesée	24	25,94	2,64	10,2	2,64	10,2
	Lue		26,59	2,34	8,8	2,34	8,8
	Pesée	36	38,17	2,43	6,4	2,88	7,5
	Lue		39,70	2,35	5,9	2,84	7,2

Les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité sont compris entre 5,9% et 23,8% pour les essais de la 1<sup>ère</sup> semaine (S1) ; entre respectivement 9,7% et 21,3% et entre 9,7% et 21,9% pour ceux de la 2<sup>ème</sup> semaine (S2) ; et respectivement entre 5,9% et 15,1% et entre 7,2% et 26,2% pour la 3<sup>ème</sup> semaine (S3). Ces variabilités sont supérieures aux écarts-types globaux de répétabilité et de reproductibilité des mesures liées au porte-filtre externe qui sont compris entre 5,5 % et 12,6 %.

#### 6.4. Comparaison des masses obtenues avec le TEOM-FDMS du LNE et le porte-filtre externe

Les Figures 1A à 3A, en annexes de ce rapport, présentent la comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesures du TEOM-FDMS avec les masses moyennes liées aux mesures du porte-filtre externe définies comme étant les masses de référence. Les barres d'incertitudes présentées sur chacun des deux axes correspondent à la reproductibilité calculée grâce à la norme ISO 5725-2 (résultats avec k=1). Les deux droites présentées sur chacun des graphiques correspondent aux régressions linéaires effectuées sur chaque jeu de trois points. Les équations associées sont également présentées sur ce graphique avec leurs coefficients de détermination R<sup>2</sup> qui permettent de mesurer la qualité de l'ajustement des estimations des équations de régression.

Le résumé des paramètres associés aux régressions linéaires effectuées lors de la comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesures « TEOM-FDMS » avec les masses moyennes liées aux mesures « porte-filtre externe » est présenté dans le tableau 5 pour chacune des trois semaines de tests (S1, S2 et S3).

**Tableau 5 :** Résumé des paramètres associés aux régressions linéaires effectuées lors de la comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesure « TEOM-FDMS du LNE » avec les masses moyennes liées aux mesures « porte-filtre externe »

	TEOM-FDMS Pesée			TEOM-FDMS Lue		
	Pente	Ordonnée à l'origine	Coefficient de détermination	Pente	Ordonnée à l'origine	Coefficient de détermination
<b>S1</b>	0,9808	-15,822	0,999863	1,0397	-17,689	0,999904
<b>S2</b>	0,8158	-2,0594	0,997710	0,8191	-5,7459	0,992337
<b>S3</b>	0,8271	-1,9295	0,990421	0,8856	-4,4191	0,990610

Les coefficients de détermination  $R^2$  permettent de mesurer la qualité de l'ajustement des estimations des équations de régression. Pour ces essais, ces coefficients sont proches de 1. Néanmoins, les résultats de l'étude de 2013 présentent de meilleurs coefficients  $R^2$ , ce qui met en avant une moins bonne corrélation entre les mesures liées au porte-filtre externe et les mesures TEOM-FDMS du LNE par rapport à l'étude de 2013.

Le tableau 6 présente les masses moyennes et le traitement statistique global des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité du TEOM-FDMS et du porte-filtre externe. Comme expliqué au paragraphe 6.1, sur un cycle de 12 minutes, la vanne séquentielle dirige l'aérosol vers le filtre de collection pendant seulement 6 minutes. C'est pourquoi les valeurs moyennes et les écarts-types absolus ont été doublés dans le tableau 6 pour les mesures lues et pesées du TEOM-FDMS pour chaque temps de prélèvement.

**Tableau 6 :** Masses moyennes et traitement statistique effectué en accord avec la norme ISO 5725-2, pour les masses lues et pesées liées au TEOM-FDMS du LNE et pour les masses pesées liées au porte-filtre externe, pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes. Un facteur 2 a été appliqué aux valeurs moyennes et aux écarts-types absolus pour les mesures « TEOM-FDMS »

	Temps (min)	Valeur moyenne (µg)	Ecart-type de répétabilité		Ecart-type de reproductibilité	
			Absolu (µg)	Relatif (%)	Absolu (µg)	Relatif (%)
<b>Pesée</b>	<b>12</b>	23,6	5,1	21,4	5,1	21,4
<b>Lue</b>		22,6	4,7	21,0	4,7	21,0
<b>Porte-filtre</b>		34,7	2,7	7,7	4,4	12,6
<b>Pesée</b>	<b>24</b>	50,9	5,5	10,9	5,5	10,9
<b>Lue</b>		50,4	5,4	10,7	6,0	12,0
<b>Porte-filtre</b>		64,8	3,3	5,1	4,0	6,2
<b>Pesée</b>	<b>36</b>	78,0	6,7	8,5	6,7	8,5
<b>Lue</b>		79,5	6,2	7,8	6,7	8,5
<b>Porte-filtre</b>		97,0	4,0	4,2	4,0	4,2

A l'instar des résultats liées au porte-filtre externe, les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité les plus élevés correspondent au temps de prélèvement de 12 minutes (en rouge dans le tableau 6) dans le cadre des mesures « TEOM-FDMS » et ceci pour les 3 semaines d'essais. Cet effet est associé au fait que, plus le temps de prélèvement diminue, plus la masse particulaire prélevée est faible (autour de la dizaine de  $\mu\text{g}$  à 12 min), ce qui implique une augmentation des incertitudes relatives.

Les résultats obtenus dans le cadre de ces essais sont également présentés sous une autre forme au sein des Figures 7 et 8. Ces dernières présentent :

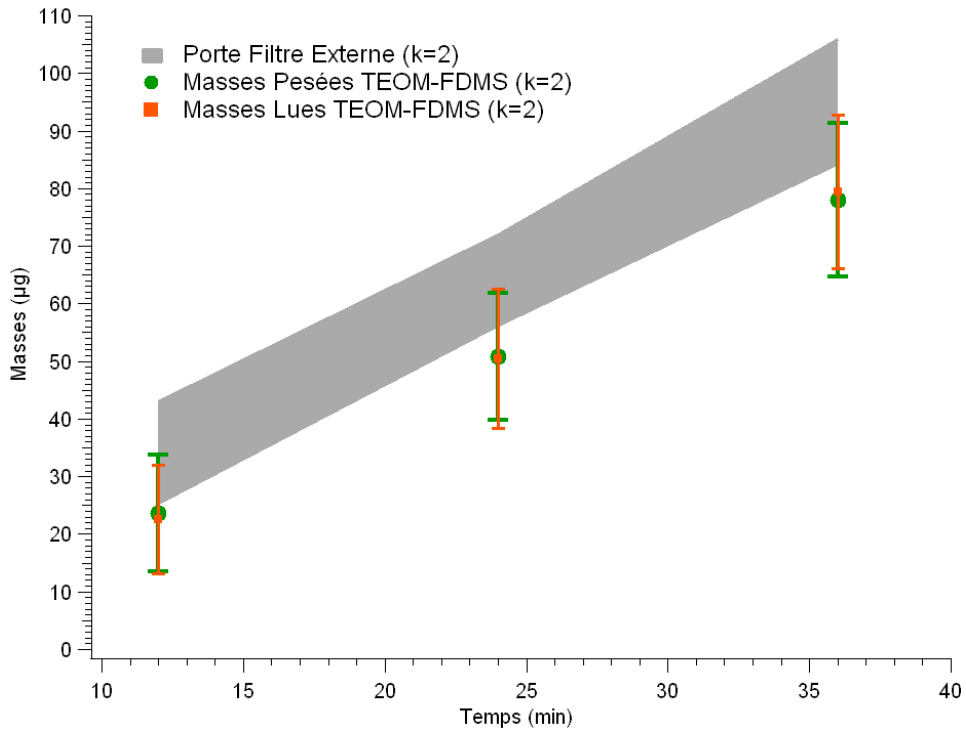
- Une bande grise calculée grâce aux masses moyennes pesées liées à la caractérisation globale avec le porte-filtre externe. Chaque bande grise correspond aux masses moyennes obtenues à chacun des trois temps de prélèvement plus ou moins deux fois l'écart-type de reproductibilité associé ( $k=2$ ) et représente ainsi le domaine de référence global lié aux mesures avec le porte-filtre externe.
- Les points verts correspondent aux masses moyennes pesées du filtre du TEOM-FDMS du LNE, obtenues pour 27 expériences menées sur 9 jours différents pour chaque temps de prélèvement donné. Les incertitudes associées correspondent à plus ou moins deux fois l'écart-type de reproductibilité ( $k=2$ ).
- Les points oranges correspondent aux masses moyennes lues avec le TEOM-FDMS du LNE, obtenues pour 27 expériences menées sur 9 jours différents pour chaque temps de prélèvement donné. Les incertitudes associées correspondent à plus ou moins deux fois l'écart-type de reproductibilité ( $k=2$ ).

La figure 7 fait référence à l'étude 2014 et présente les résultats situés dans la gamme du «  $\mu\text{g}$  », tandis que la figure 8 fait référence à l'étude 2013 et présente les résultats situés dans la gamme du «  $\text{mg}$  ».

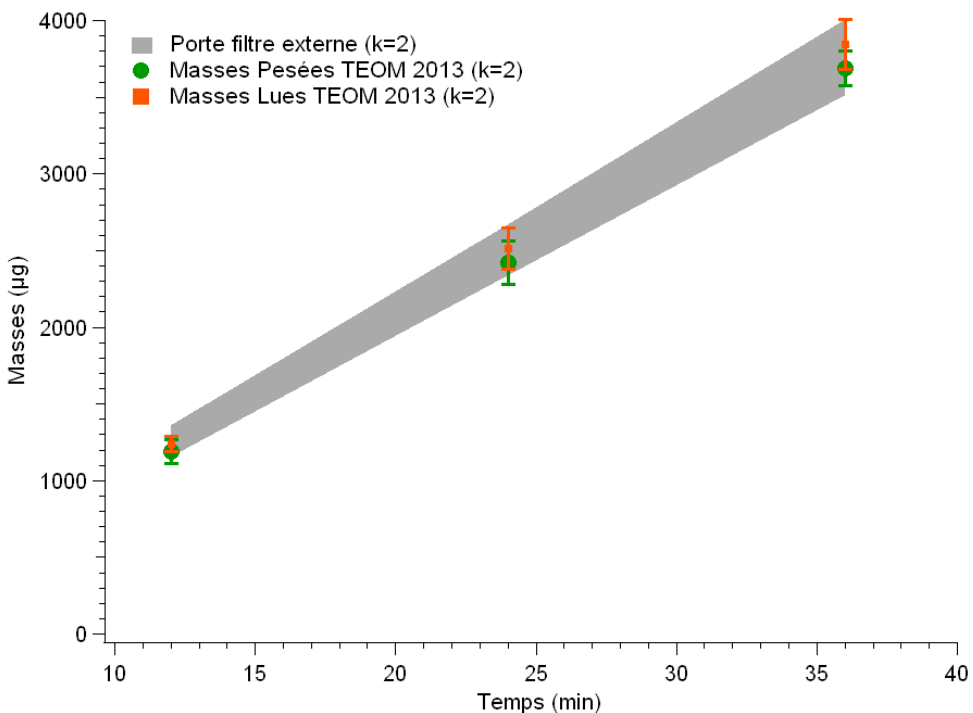
Pour l'étude de 2014 (Figure 7), la prise en compte des écarts-types de reproductibilité en  $k=2$  comme incertitude de mesure amène à une superposition des mesures « TEOM-FDMS » lues et pesées pour les trois temps de prélèvement. Cependant, lorsque l'on considère seulement les masses moyennes lues et pesées, ces dernières se situent en dehors de la zone de référence. Comme précisé précédemment, les masses lues et pesées sont cohérentes entre elles. En effet, avec la prise en compte des incertitudes associées, les points verts et oranges se superposent pour les trois temps de prélèvement sachant que l'écart relatif moyen entre les masses pesées et lues du filtre du TEOM-FDMS est de 2,4%.

Ainsi, dans la gamme du «  $\mu\text{g}$  », le TEOM-FDMS du LNE présente une sous-estimation des mesures, caractérisée par des écarts globaux entre les masses moyennes des mesures liées au porte-filtre externe et les mesures pesées / lues du filtre du TEOM-FDMS de 25 %. La mesure « TEOM-FDMS du LNE » ne peut donc pas être validée pour la gamme du «  $\mu\text{g}$  » sans la prise en compte des écarts-types de reproductibilité. Pour expliquer cette sous-estimation, une hypothèse concerne la moins bonne efficacité de filtration du TEOM-FDMS du LNE dans le cadre de l'aérosol produit à partir d'une solution à 0,1 g/L (gamme du «  $\mu\text{g}$  »). Pour confirmer cette dernière, des tests d'efficacité de filtration sur le TEOM-FDMS du LNE devront être effectués.





**Figure 7** : Comparaison des masses moyennes pesées et lues avec le TEOM-FDMS du LNE avec le domaine masse de référence lié à la mesure du porte-filtre externe pour l'étude 2014 (gamme de masse « µg »)



**Figure 8** : Comparaison des masses moyennes pesées et lues avec le TEOM-FDMS du LNE avec le domaine masse de référence lié à la mesure du porte-filtre externe pour l'étude 2013 (gamme de masse « mg »)

Pour rappel, lors de l'étude de 2013 (Figure 8), des solutions de KCl plus concentrées avaient été utilisées (4 g/L) et les masses particulaires produites étaient donc plus élevées. Dans cette gamme de masse du « mg », les points verts et oranges (masses pesées et masses lues sur le TEOM-FDMS respectivement) se superposaient pour les trois temps de prélèvement. Les masses lues/pesées obtenues avec le TEOM-FDMS du LNE étaient donc validées dans cette gamme du « mg » avec des écarts relatifs entre les masses liées au porte-filtre externe et les mesures pesées / lues du filtre du TEOM-FDMS inférieurs à 3 %.

## 7. DEPLOIEMENT DU GENERATEUR SUR SITE : TESTS DE COUPLAGE AVEC 5 TEOM-FDMS CHEZ AIRPARIF

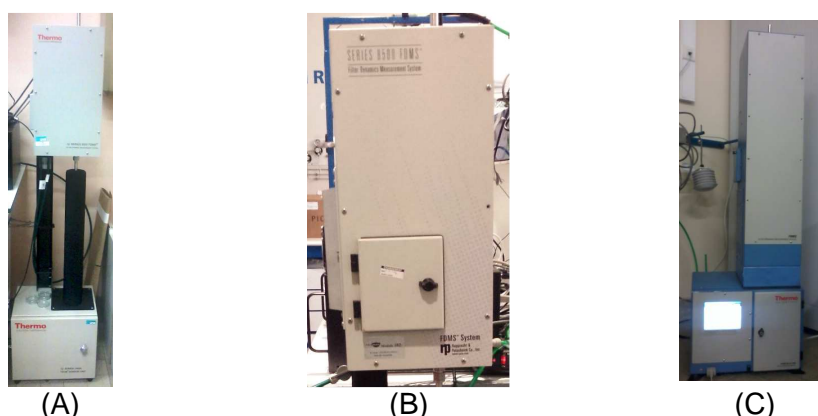
A l'issue de la caractérisation du générateur portable au LNE et de son couplage avec le TEOM-FDMS du LNE, des essais ont été réalisés en laboratoire chez Airparif et également au sein de deux de leurs stations de mesure. Afin de se placer dans des conditions réelles dans le cadre du déploiement sur site du générateur portable, seules les masses « lues » fournies par les différents TEOM-FDMS impliqués ont été exploitées.

### 7.1 Description des TEOM-FDMS testés

Dans le cadre de cette étude, des essais ont été effectués en couplant ce système de génération portable avec cinq TEOM-FDMS différents chez Airparif, à savoir :

● **Au laboratoire d'Airparif** : la figure 9 présente les photographies des trois différents types de TEOM-FDMS utilisés.

- ➔ **TEOM-FDMS n°1 (identique à celui du LNE)**: TEOM 1400AB + FDMS 8500C (Figure 9A),
- ➔ **TEOM-FDMS n°2** : TEOM 1400AB + FDMS 8500B avec un sécheur de type C (Figure 9B),
- ➔ **TEOM-FDMS n°3** : TEOM-FDMS 1405F (Figure 9C).



**Figure 9** : TEOM-FDMS du laboratoire d'Airparif, (A) - TEOM-FDMS n°1 : TEOM 1400AB avec un module FDMS 8500C, (B) – TEOM-FDMS n°2: TEOM 1400AB avec un module FDMS 8500B équipé d'un sécheur de type C (FDMS seul sur la photo), (C) – TEOM-FDMS n°3: TEOM-FDMS 1405F

● **Au sein de deux stations de mesure d'Airparif** :

- ➔ **Station urbaine de Nogent-sur Marne** : TEOM 1400AB + FDMS 8500C

→ Station urbaine de Bobigny : TEOM-FDMS 1405F

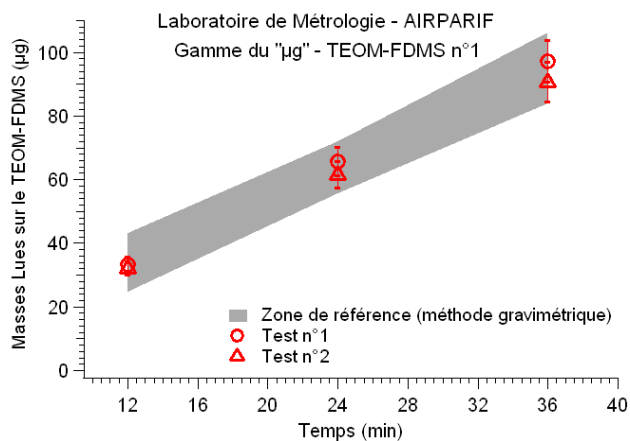
## 7.2 Résultats obtenus chez Airparif (Laboratoire + stations de mesure)

Chaque graphique présenté sur les figures 10 à 13 présente une zone grise et des points d'une couleur donnée, à savoir :

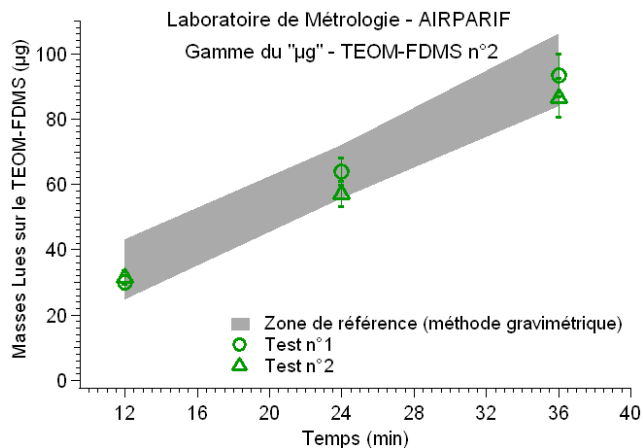
- La zone grise qui correspond à la zone de référence déterminée par la méthode gravimétrique (porte-filtre externe) au LNE en prenant en compte une incertitude correspondant à deux fois l'écart-type de reproductibilité ( $k=2$ ) associé à chaque temps de prélèvement.
- Les points qui correspondent aux masses lues sur différents TEOM-FDMS : pour un TEOM-FDMS donné, c'est à dire pour des points d'une couleur donnée, il est présenté deux essais différents, donc deux jeux de points (ronds et triangles). Les incertitudes élargies ( $k=2$ ) associées à chaque masse lue ont été calculées selon le guide FD X43-070-6 «*Qualité de l'air - Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 6 : estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique*».

### 7.2.1 Résultats obtenus au laboratoire d'Airparif

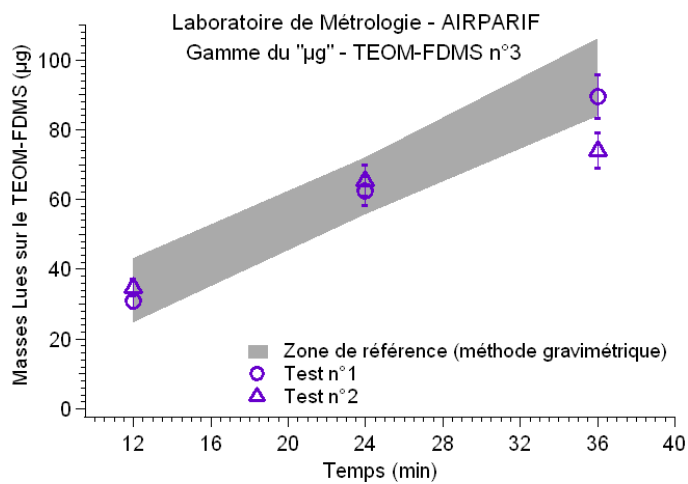
Les Figures 10 et 11 présentent les résultats concernant les masses lues sur trois différents TEOM-FDMS au laboratoire d'Airparif pour les gammes de masses particulaire du «  $\mu\text{g}$  » et du «  $\text{mg}$  » respectivement. En effet, même si l'objectif de cette étude concerne l'optimisation de la génération de masses particulaires inférieures à la centaine de «  $\mu\text{g}$  », des mesures dans la gamme du «  $\text{mg}$  » ont également été réalisées afin de vérifier les réponses pour chaque TEOM-FDMS sur une gamme de masse plus étendue.



(A)

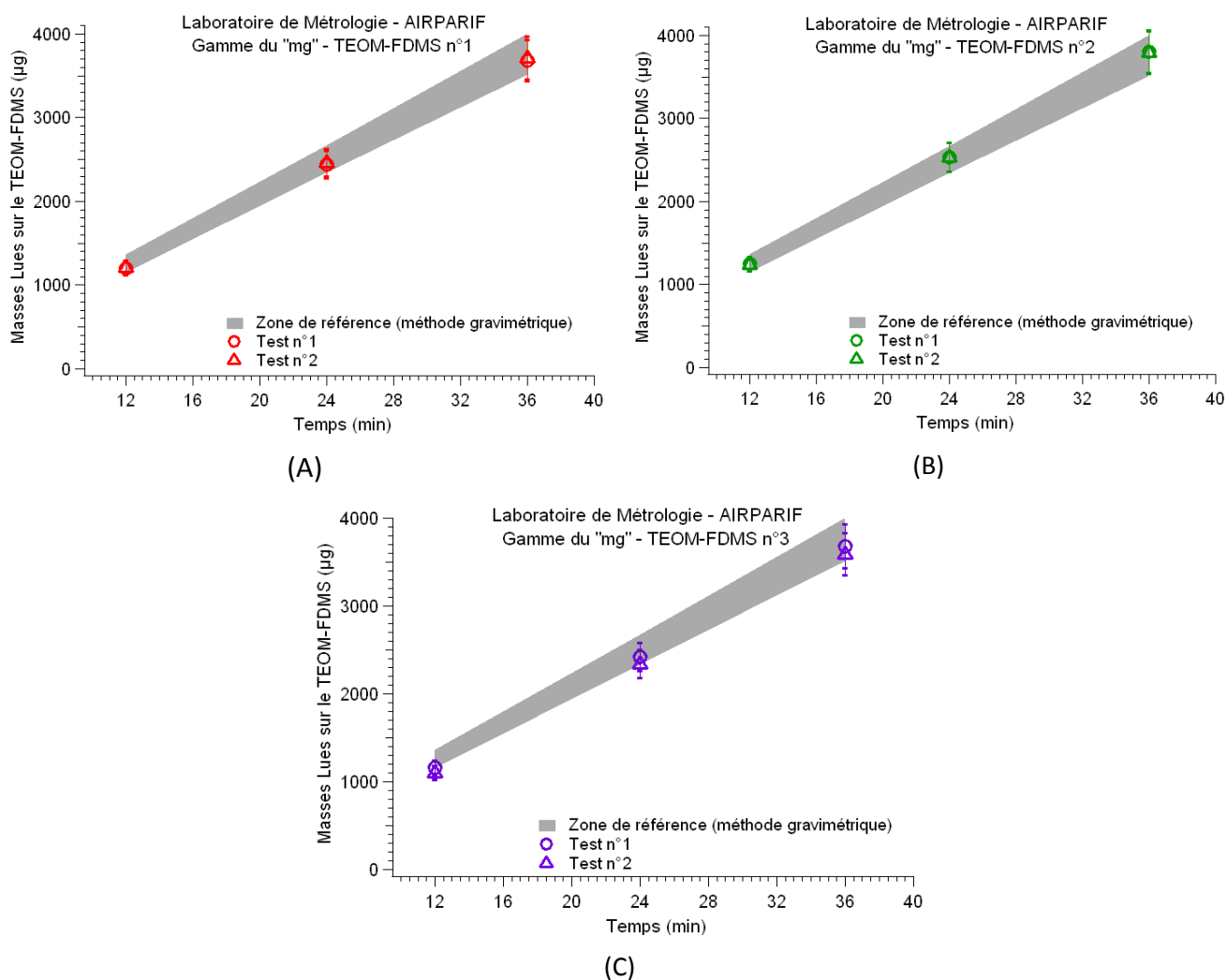


(B)



(C)

**Figure 10** : Comparaison des masses lues par différents TEOM-FDMS du laboratoire d'Airparif avec le domaine masse de référence lié à la mesure du porte-filtre externe pour l'étude 2014 (gamme de masse « µg »). Pour chacun des trois TEOM-FDMS, deux essais ont été réalisés : (A) – TEOM-FDMS n°1 (points rouges), (B) – TEOM-FDMS n°2 (points verts), (C) – TEOM-FDMS n°3 (points violets).



**Figure 11 :** Comparaison des masses lues par différents TEOM-FDMS du laboratoire d’Airparif avec le domaine masse de référence lié à la mesure du porte-filtre externe pour l’étude 2013 (gamme de masse « mg »). Pour chacun des trois TEOM-FDMS, deux essais ont été réalisés: (A) – TEOM-FDMS n°1 (points rouges), (B) – TEOM-FDMS n°2 (points verts), (C) – TEOM-FDMS n°3 (points violets).

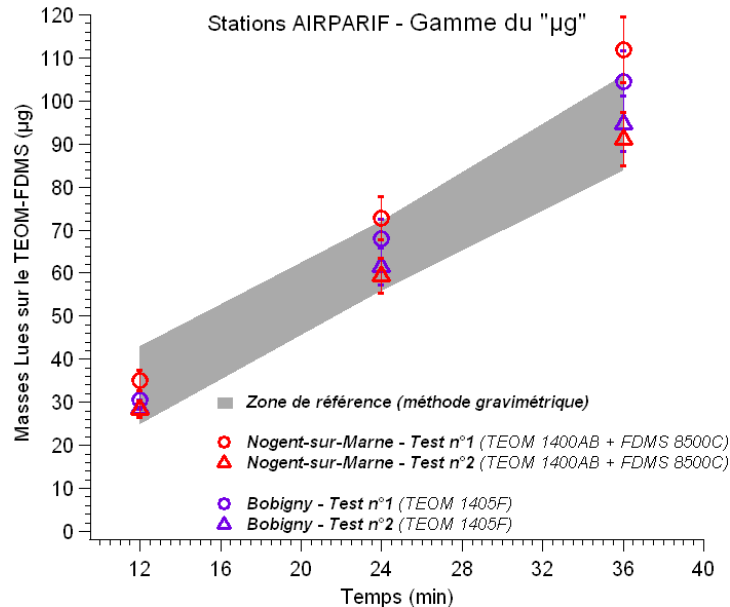
Ces mesures au laboratoire sont caractérisées par des écarts relatifs, entre les masses moyennes des mesures liées au porte-filtre externe et les mesures lues sur chaque TEOM-FDMS, compris entre 0,5 % et 13,8 % pour la gamme du « µg » et entre 0,8 % et 10,5 % pour la gamme du « mg ».

La prise en compte des écarts-types de reproductibilité en  $k=2$  comme incertitudes de mesure pour la détermination de la zone de référence (zone grise sur chaque graphique) amène à une superposition des points associés à chacun des deux tests réalisés pour les TEOM-FDMS n°1 et 2 avec la zone de référence et donc à une validation des mesures pour ces deux TEOM-FDMS. L’effet de sous-estimation observé avec le TEOM-FDMS du LNE n’a pas été observé, ce qui confirme la présence d’un problème technique sur ce dernier. Seul le TEOM-FDMS n°3 (Figure 11(C), points violets, TEOM-FDMS 1405F), présente des mesures situées en dehors de la zone de référence. Cependant, avec la prise en compte des incertitudes élargies associées, ces mesures sont considérées comme étant valides.

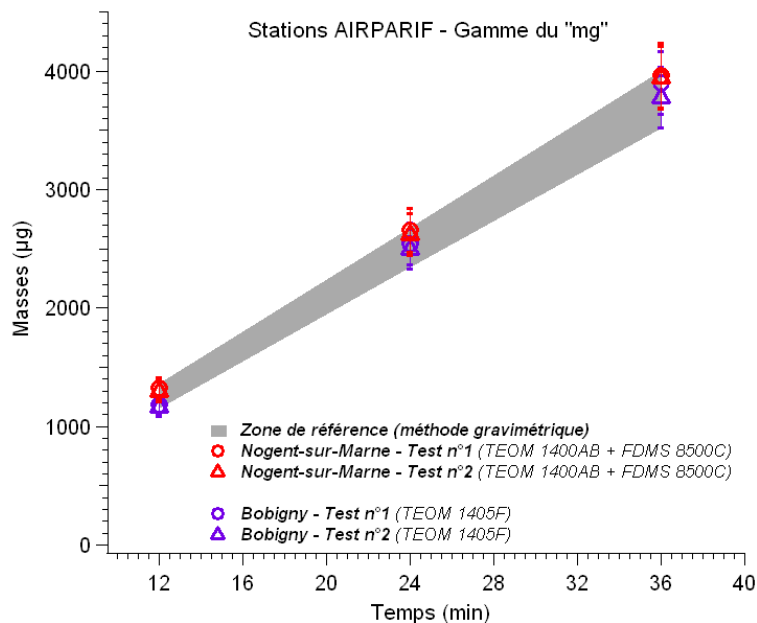
Dans la gamme du « µg », ce même TEOM-FDMS (Figure 10(C)) présente une réponse non linéaire pour l’un des deux essais (triangles violets) caractérisée par une mesure non validée à 36 min, même avec la prise en compte de l’incertitude élargie calculée selon le guide FD X43-070-6.

## 7.2.2 Résultats obtenus au sein de deux stations de mesure d'Airparif

Les Figures 12 et 13 présentent les résultats concernant les masses lues sur deux différents TEOM-FDMS au sein de deux stations de mesure urbaines d'Airparif, à savoir les stations de Nogent-sur Marne et de Bobigny, pour les gammes de masses particulières du «  $\mu\text{g}$  » et du «  $\text{mg}$  » respectivement. Pour chacun de ces deux TEOM-FDMS, deux tests ont été réalisés pour chacune des deux gammes.



**Figure 12 :** Comparaison des masses lues par deux différents TEOM-FDMS au sein de deux stations de mesure d'Airparif avec le domaine de masse de référence lié à la mesure du porte-filtre externe pour l'étude 2014 (gamme de masse «  $\mu\text{g}$  »). Pour chacun des deux TEOM-FDMS, deux tests ont été réalisés.



**Figure 13 :** Comparaison des masses lues par deux différents TEOM-FDMS au sein de deux stations de mesure d'Airparif avec le domaine de masse de référence lié à la mesure du porte-filtre externe pour l'étude 2013 (gamme de masse «  $\text{mg}$  »). Pour chacun des deux TEOM-FDMS, deux tests ont été réalisés.

Ces mesures sur site sont caractérisées par des écarts relatifs, entre les masses moyennes des mesures liées au porte-filtre externe et les mesures lues sur chaque TEOM-FDMS, compris entre 1,1 % et 12,9 % pour la gamme du « µg » et entre 0,4 % et 6,7 % pour la gamme du « mg ».

La réponse des TEOM-FDMS dans la gamme du « mg » (Figure 13) est correcte puisque les différents points se situent dans la zone de référence. Pour la gamme du « µg » (Figure 12), seul le TEOM-FDMS 1400 (ronds rouges, Nogent-sur-Marne) se situe en dehors de la zone de référence à 36 min pour le test n°1. Cependant, avec la prise en compte de l'incertitude élargie associée, cette mesure est considérée comme étant valide.

### 7.2.3 Conclusion

Par conséquent, le couplage du générateur avec différents types de TEOM-FDMS (1400 et 1405F) au sein du laboratoire d'Airparif et dans deux de leurs stations de mesure a permis d'identifier concrètement les contraintes techniques liées à l'utilisation du générateur sur le terrain pour l'application directe de la procédure associée.

## 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 :

- Générer et prélever des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps (prélèvement de masses particulières inférieures à 5 mg sur une demi-heure pour l'année 2013 pour la phase d'optimisation, avec un objectif de descendre à une masse particulaire inférieure à 100 µg sur une demi-heure pour cette étude 2014), 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,
- Puis comparer les masses mesurées par le TEOM-FDMS avec les masses « vraies » mesurées par la méthode gravimétrique sur le filtre externe.

En considérant l'ensemble des éléments précités, cette méthode a également été développée pour mettre en place un étalonnage des TEOM-FDMS (1) - pour une gamme de masse inférieure à celle des cales étalons et (2) - réalisable dans des conditions proches de leur fonctionnement « normal ». 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.

Lors de l'étude menée en 2013, il avait été généré des masses particulières comprises entre 1000 µg et 4000 µg à des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes. Au vu des bons résultats de répétabilité et de reproductibilité obtenus lors de cette étude, il est apparu intéressant d'orienter l'utilisation de ce générateur portable vers des étalonnages caractérisés par des masses particulières plus faibles et donc d'ajuster la procédure pour générer des masses de particules inférieures à 100 µg afin d'être dans une gamme plus représentative vis à vis des mesures atmosphériques.

Ainsi, lors de l'étude 2014, la procédure liée à cette méthode d'étalonnage en masse des TEOM-FDMS a été ajustée dans cet objectif et également pour la rendre exécutable dans les stations de mesure des AASQA. Un domaine de masses de référence a été déterminé par la méthode gravimétrique à l'aide d'un porte-filtre externe et ceci pour 108 expériences menées sur 12 jours pour un temps de prélèvement donné (soit 324 expériences au total). Les masses de référence obtenues, grâce à l'application de la norme ISO 5725-2, sont respectivement égales à  $34 \pm 9 \mu\text{g}$ ,  $64 \pm 8 \mu\text{g}$  et  $95 \pm 11 \mu\text{g}$  aux temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes respectivement. Les incertitudes associées représentent les écarts-types de reproductibilité élargis ( $k=2$ ).

Dans ce cadre, les résultats liés à la caractérisation du générateur grâce à la méthode gravimétrique ont conduit à des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité plus importants (inférieurs à 13 %) en comparaison avec l'étude 2013 (inférieur à 5 %), ceci étant lié à la réduction de la masse particulaire produite.

A l'issue de cette caractérisation, le couplage du générateur avec le TEOM-FDMS du LNE a permis une comparaison globale entre le domaine de référence et les masses moyennes lues et pesées obtenues pour les mesures du TEOM-FDMS pour les mêmes temps de prélèvement. Cette comparaison a mis en évidence une sous-estimation des valeurs de masses lues et pesées du TEOM-FDMS du LNE dans cette gamme de masse particulaire (gamme du «  $\mu\text{g}$  »). L'écart global obtenu entre les masses moyennes des mesures du porte-filtre externe et les masses pesées/lues du filtre du TEOM-FDMS est de 25 %. Afin de comprendre l'origine de cet écart, des essais d'efficacité de filtration seront menés sur le TEOM-FDMS du LNE.

En aval de ces essais, ce phénomène n'a pas été observé lors du couplage du générateur avec cinq autres TEOM-FDMS de différents types (1400 et 1405F) au sein du laboratoire d'Airparif et dans deux de leurs stations de mesure. Les mesures effectuées au laboratoire ont été caractérisées par des écarts relatifs, entre les masses moyennes des mesures liées au porte-filtre externe et les mesures lues sur chaque TEOM-FDMS, compris entre 0,5 % et 13,8 % pour la gamme «  $\mu\text{g}$  » et entre 0,8 % et 10,5 % pour la gamme «  $\text{mg}$  ». Dans le cadre des mesures sur site (stations de Nogent-sur-Marne et de Bobigny) ces écarts relatifs sont compris entre 1,1 % et 12,9 % pour la gamme «  $\mu\text{g}$  » et entre 0,4 % et 6,7 % pour la gamme «  $\text{mg}$  ». Ces essais ont également permis d'identifier concrètement les contraintes techniques liées à l'utilisation du générateur sur le terrain.

## 9. PERSPECTIVES

---

De par ces résultats et le retour d'expérience sur le terrain, le LNE propose pour l'étude 2015 une miniaturisation du système portable actuel. Ceci permettra de rendre le système plus léger et donc plus facilement transportable, et plus autonome (pas de besoin en électricité).

Ce générateur miniaturisé sera également développé dans l'objectif d'appliquer la procédure à l'étalonnage des jauges béta, ce qui permettra de le rendre versatile.

En aval de sa caractérisation au laboratoire, ce générateur miniaturisé et le protocole d'utilisation associé seront envoyés aux AASQA pour une application directe sur le terrain avec le soutien du LNE.



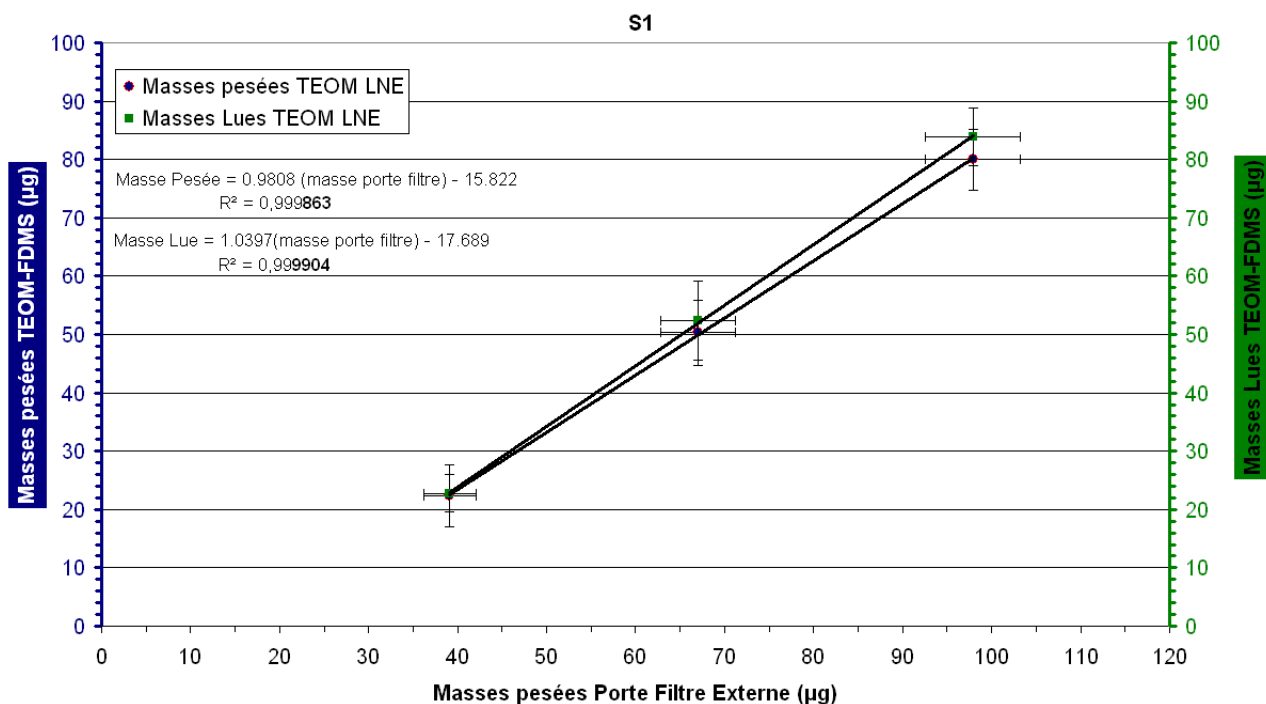
## 10. LISTE DES ANNEXES

---

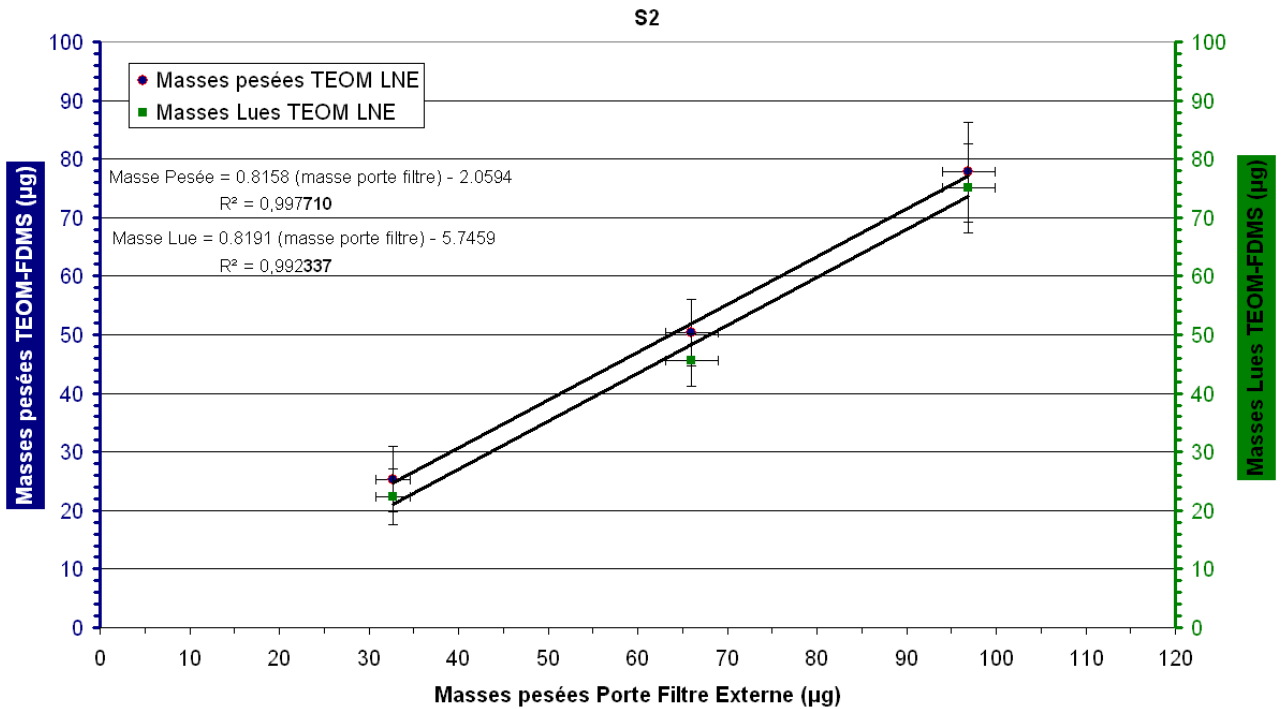
Comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesures du TEOM-FDMS avec les masses moyennes liées aux mesures du porte-filtre externe définies comme étant les masses de référence pour trois semaines d'essais (S1, S2 et S3)

Annexes	Titres
<b>Figure 1A</b>	Résultats pour la semaine 1 : comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesure « TEOM-FDMS » avec les masses moyennes liées aux mesures « porte-filtre externe ». Les barres d'incertitudes présentées sur chacun des deux axes correspondent à la reproductibilité calculée grâce à la norme ISO 5725-2.
<b>Figure 2A</b>	Résultats pour la semaine 2 : comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesure « TEOM-FDMS » avec les masses moyennes liées aux mesures « porte-filtre externe ». Les barres d'incertitudes présentées sur chacun des deux axes correspondent à la reproductibilité calculée grâce à la norme ISO 5725-2.
<b>Figure 3A</b>	Résultats pour la semaine 3 : comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesure « TEOM-FDMS » avec les masses moyennes liées aux mesures « porte-filtre externe ». Les barres d'incertitudes présentées sur chacun des deux axes correspondent à la reproductibilité calculée grâce à la norme ISO 5725-2.

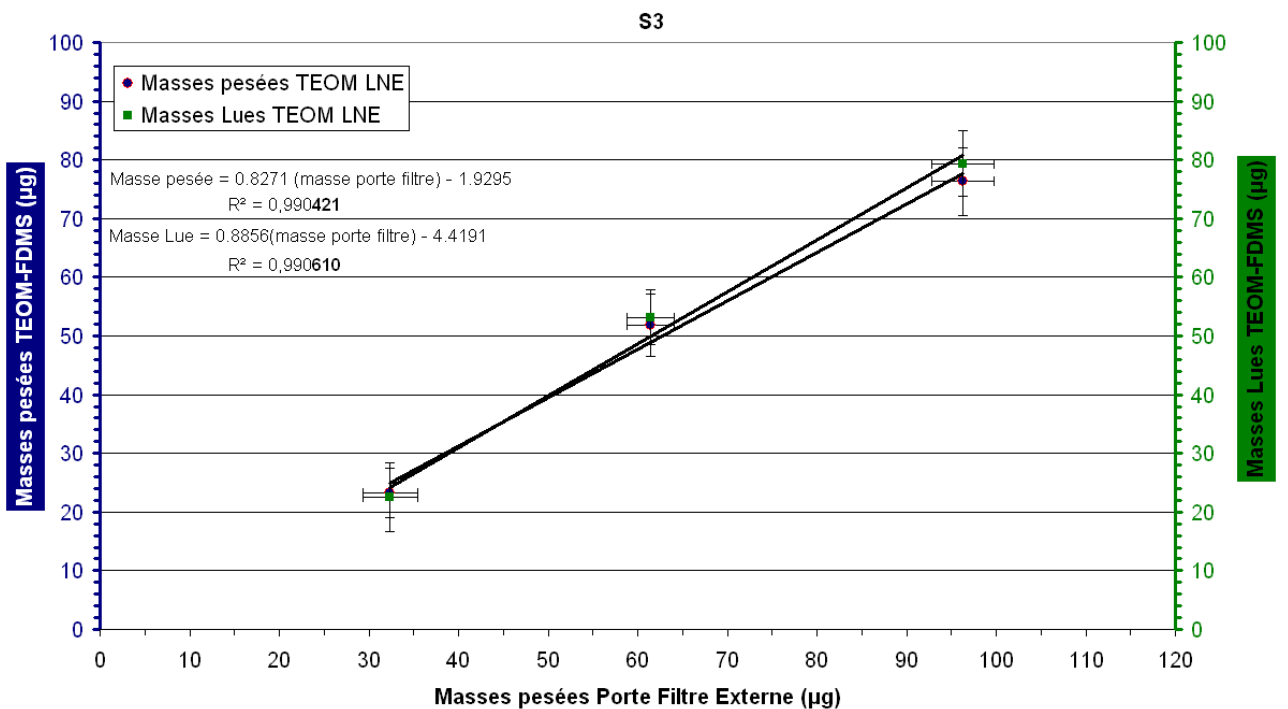
## ANNEXES



**Figure 1A:** Résultats pour la semaine 1 : comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesures « TEOM-FDMS » avec les masses moyennes liées aux mesures « porte-filtre externe ». Les barres d'incertitudes présentées sur chacun des deux axes correspondent à la reproductibilité calculée grâce à la norme ISO 5725-2.



**Figure 2A :** Résultats pour la semaine 2 : comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesures « TEOM-FDMS » avec les masses moyennes liées aux mesures « porte-filtre externe ». Les barres d'incertitudes présentées sur chacun des deux axes correspondent à la reproductibilité calculée grâce à la norme ISO 5725-2.



**Figure 3A :** Résultats pour la semaine 3 : comparaison des masses moyennes pesées et lues liées aux mesure « TEOM-FDMS » avec les masses moyennes liées aux mesures « porte-filtre externe ». Les barres d'incertitudes présentées sur chacun des deux axes correspondent à la reproductibilité calculée grâce à la norme ISO 5725-2.



---

**direction et secrétariat du LCSQA**

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte  
tél. 03 44 55 64 04 - [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)