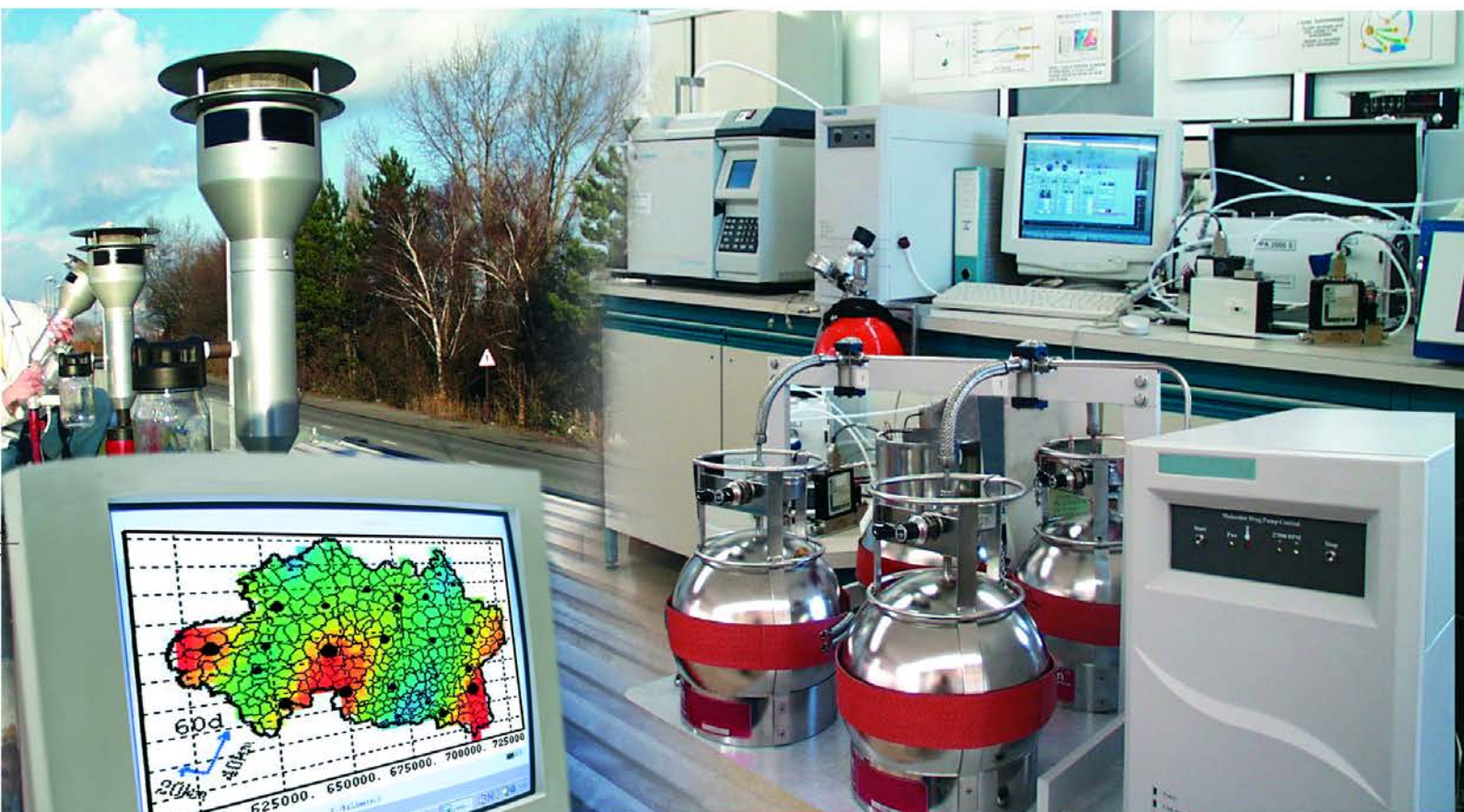




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Intercomparaison des stations de mesure

**Systeme de génération de particules pour les comparaisons interlaboratoires PM**

Programme 2012

ROBIN AUJAY







## 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 ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. 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.**





## Intercomparaison des stations de mesure

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

### Système de génération de particules pour les comparaisons interlaboratoires PM

Programme financé par la  
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

Fabrice MARLIERE – Robin AUJAY

Ce document comporte 19 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	R. AUJAY	E. LEOZ-GARZIANDIA	N. ALSAC
Qualité	Technicien Direction de risques chroniques	Responsable unité CIME Direction de risques chroniques	Responsable pôle CARA Direction de risques chroniques
Visa			



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>6</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>8</b>
<b>2. CAMPAGNE D'ESSAIS</b> .....	<b>9</b>
2.1 Système de distribution .....	9
2.2 Génération de solutions salines .....	11
2.2.1 Jauge beta MP101M-RST .....	11
2.2.2 Stabilité de la génération .....	16
2.2.3 répétabilité .....	16
2.2.4 Gamme de concentration massique .....	16
2.2.5 Distribution en taille .....	17
2.3 Générateur de particules carbonées .....	19
<b>3. BILAN</b> .....	<b>19</b>

## **RESUME**

Les travaux menés cette année avaient pour but de finaliser l'évolution du système de génération de particules. Pour cela, des tests devaient être réalisés sur le générateur de particules LNIndustries afin d'en tester la robustesse (fiabilité, répétabilité, ...). D'autres tests devaient être menés pour confirmer l'intérêt d'employer des générations de particules par nébulisation de solutions salines et de voir si elles répondaient au cahier des charges de la génération (gamme de concentration générée, stabilité).

Un problème identifié lors des travaux de suivi de l'équivalence concernant les jauges bêta MP101M-RST d'Environnement SA a nécessité la réalisation de tests complémentaires, sur la station de Creil, non prévus dans le programme initial. De ce fait, les travaux prévus en 2012 sur la finalisation du système de génération des PM concernant les particules carbonées ont dû être décalés en 2013. Cependant, les travaux concernant la problématique de la jauge bêta MP101M-RST d'Environnement SA ont abouti à intégrer dans les tests prévus avec le nébuliseur la génération de sels volatils, en complément des tests avec les sels non volatils prévus au programme initial.

A noter, le prêt par ECOMESURE d'une jauge bêta de type SHARP, durant une partie des essais, utilisant la même technique de mesure que la jauge bêta MP101M-RST d'Environnement SA, mais avec une ligne chauffée différente (i.e. la ligne modifiée est chauffée sur une longueur d'un mètre contre la totalité de la ligne fournie d'origine, soit deux mètres).

Durant ces essais, le système de génération des aérosols volatils par nébulisation a été utilisé pour la première fois.

La génération de particules par nébulisation saline est satisfaisante en termes de facilité de mise en œuvre, de gamme de concentration de PM générée ainsi que de stabilité.

Quant à la génération de particules carbonées, la durée des essais sur le générateur de particules carbonées ne permet pas de statuer sur son efficacité. Il devra donc être re-testé prochainement.

Pour les travaux futurs, il sera intéressant de :

- Développer un nouveau système de distribution pour augmenter le nombre d'analyseurs testés simultanément (huit contre six actuellement) afin d'améliorer la représentativité statistique des données ;
- Finaliser les tests sur le générateur de particules carbonées, en termes de durée de fonctionnement ;
- Étudier la faisabilité d'une génération multi-source (particules nébulisées et carbonées simultanément) afin d'avoir une matrice la plus représentative possible de l'aérosol atmosphérique.



## **REMERCIEMENTS**

Le LCSQA/INERIS remercie ATMO-PICARDIE pour la mise à disposition de la station de La Faïencerie de CREIL (60).

Il remercie également M. Jean-Pierre NICAISE, ENVIRONNEMENT SA, pour sa disponibilité et explications fournies lors des tests de la ligne RST d'une jauge bêta MP101M-RST.

Enfin il remercie ECOMESURE pour le prêt d'une jauge bêta SHARP 5030i de chez THERMO SCIENTIFIC durant une partie des essais.

## 1. INTRODUCTION

Différents travaux ont été menés sur la station d'ATMO-PICARDIE de La Faïencerie de CREIL (60) du 1<sup>ER</sup> août au 13 septembre 2012 (fig.1).

Les travaux menés cette année avaient pour but de finaliser l'évolution du système de génération de particules. Pour cela, des tests devaient être réalisés sur le générateur de particules LNindustries afin d'en tester la robustesse (fiabilité, répétabilité, ...). D'autres tests devaient être menés pour confirmer l'intérêt de générer des particules par nébulisation de solutions salines ou de microgranules et de voir si elles répondaient au cahier des charges défini pour la génération de particules en vue de l'organisation de campagnes de comparaison interlaboratoires PM.

Pour rappel, le cahier des charges comprend notamment des objectifs souhaités en termes de :

- Durée de fonctionnement : entre huit et douze heures de génération sont nécessaires afin d'obtenir des concentrations massiques (moyenne horaire) en nombre suffisant pour utiliser l'outil de traitement statistique ;
- Stabilité : des « paliers » de concentration sur un pas de temps assez long permettent un meilleur traitement statistique des données obtenues ;
- Répétabilité : à un même réglage, un niveau de concentration massique d'un même ordre de grandeur est attendu ;
- Gamme de concentrations massiques obtenues par la génération comprise entre +1 et +150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM par rapport à la concentration dans l'air ambiant.

De plus, des essais non prévus au programme initial ont été réalisés afin de répondre à la problématique des lignes RST des jauges bêta d'Environnement SA, mise en évidence dans le cadre des travaux de suivi d'équivalence en 2011-2012 à METZ-BORNY<sup>1</sup>. Pour ce faire, le système de génération d'aérosols volatils par nébulisation testé cette année a été utilisé. De ce fait, les travaux prévus sur les aérosols carbonés ont été décalés à 2013.



Figure 1 : Vue extérieure de la station de La Faïencerie de CREIL (60) ainsi que sur les analyseurs de particules PM mis en place pour les essais.

<sup>1</sup> Notes LCSQA de 2011 et 2012 disponibles sur le site [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)

## 2. CAMPAGNE D'ESSAIS

Remarque : les tests complémentaires sur une jauge bêta MP101M-RST ont impacté directement le calendrier initialement prévu. Les générations ont donc débuté par la nébulisation de solutions salines, suivie de la génération de particules carbonées, en fin de campagne.

### 2.1 SYSTEME DE DISTRIBUTION

La génération de particules peut se faire par le biais de nébulisation de solutions salines et/ou microgranules, d'émission de particules carbonées par combustion.

Le système de distribution est constitué d'un ventilateur qui achemine l'émission de particules vers le distributeur qui la répartit entre les cloches de dopage renfermant les têtes de prélèvement des analyseurs PM. Il permet le dopage simultané de six appareils (fig. 2 et 3).



*Figure 2 : vue du distributeur et de cloches de dopage.*

L'homogénéité du système de distribution (e.g. schéma de principe : fig.3) a été testée par mesure de vitesses d'éjection à la sortie de chaque cloche de dopage à l'aide d'un anémomètre à fil chaud.

Lors de ce test, les vitesses mesurées dans la gaine de distribution, à un point de mesure situé juste en aval du ventilateur, au régime minimal et maximal de celui-ci, sont de l'ordre de 2.9 et 10.0 m/s. Soit, pour une gaine d'un diamètre de 125 mm, des débits de l'ordre de 125 à 450 m<sup>3</sup>/h pour un débit maximal de 500 m<sup>3</sup>/h théorique pour le ventilateur.

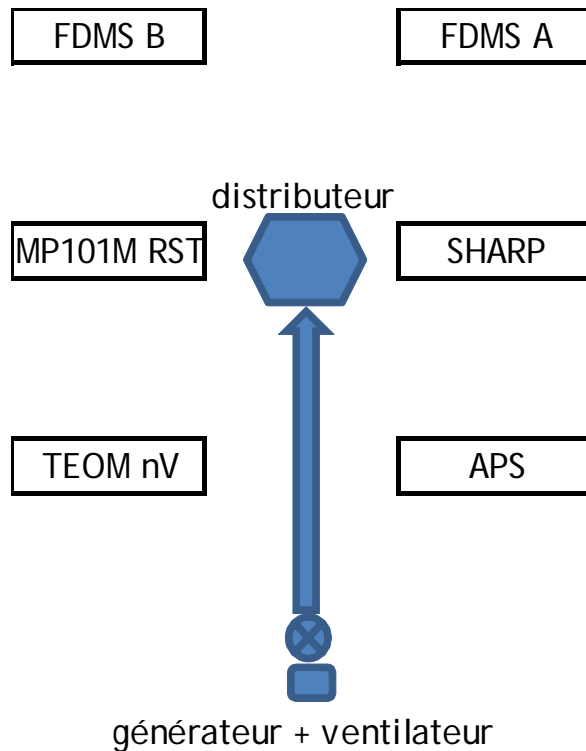


Figure 3 : répartition schématique des analyseurs de PM en continu par rapport au distributeur

Chaque cloche de dopage est alimentée par une entrée raccordée au distributeur par une gaine d'un diamètre de 100 mm. Chacune des cloches dispose de deux sorties, l'une d'un diamètre de 63 mm, l'autre de 80 mm. L'aérosol généré est acheminé via un ventilateur type conduite de VMC de 500 m<sup>3</sup>/h par une gaine de diamètre 100 mm reliant le ventilateur au distributeur (fig.3). Celui-ci est équipé d'un variateur de puissance gradué de 1 à 10 permettant d'en modifier le régime de son moteur donc la vitesse d'éjection.

La dispersion observée (tableau 1) est de l'ordre de 10% maximum par rapport à la vitesse moyenne de l'ensemble des mesures faites par sortie. Cela peut être imputé en partie à la différence des débits de chaque analyseur et surtout à la différence de longueur des lignes de distribution entre le distributeur et chaque cloche de dopage. Ce point est un point notable d'amélioration en préambule des travaux 2013 notamment en travaillant sur l'obtention de longueurs d'alimentation les plus courtes et rectilignes possibles afin d'avoir la meilleure homogénéité possible.

Tableau 1 : vitesses en m/s mesurées aux sorties du distributeur au régime minimal et maximal du ventilateur :

position variateur	var1				var10			
	diam63	diam80	total		diam63	diam80	total	
1	0,49	0,35	0,84	-8%	1,38	1,2	2,58	-11%
2	0,62	0,43	1,05	3%	1,81	1,63	3,44	3%
3	0,52	0,53	1,05	3%	1,58	1,33	2,91	-5%
4	0,46	0,46	0,92	-4%	1,28	2,02	3,3	1%
5	0,51	0,51	1,02	1%	1,63	1,67	3,3	1%
6	0,55	0,53	1,08	4%	2,01	1,86	3,87	9%

## 2.2 GENERATION DE SOLUTIONS SALINES

Toutes les générations d'aérosols volatils et non volatils à base de solution saline, ont été réalisées à l'aide d'un nébuliseur 3076 de chez TSI® (fig. 4).



*Figure 4 : vue du nébuliseur 3076 avec l'aérosol nébulisé séché par deux dessiccateurs en ligne avant d'être injecté dans le système de distribution via le ventilateur*

La génération se fait par nébulisation d'une solution saline de concentration connue par dilution d'une quantité de sel dans de l'eau « MilliQ », ultra pure d'un point de vue chimique. Une pesée est faite pour connaître la masse de sel qui sera mise en solution. La quantité d'eau est mesurée à l'aide d'une éprouvette graduée.

La nébulisation se fait grâce à l'atomiseur 3076 de chez TSI. L'air comprimé nécessaire à son fonctionnement est fourni par un compresseur d'air type compresseur mobile. L'air est préalablement filtré via un système de filtres en ligne (platine bleue fig.4) de qualité industrielle. L'aérosol généré est séché en ligne par deux sécheurs par diffusion (modèle 3062, TSI) contenant du gel de silice avant d'être injecté dans le système de distribution (cf. § 2.1).

### 2.2.1 JAUGE BETA MP101M-RST

Suite à différentes interrogations quant au fonctionnement de la ligne RST de la jauge bêta MP101M-RST, notamment lors des travaux de suivi d'équivalence PM 2011-2012, le LCSQA (INERIS et Mines de DOUAI) a décidé, en accord avec le constructeur, de mener des tests complémentaires sur celle-ci. Ceux-ci consistaient plus précisément dans la réalisation de génération de sels, volatils ou non. Différents analyseurs de mesure automatique de PM étaient installés simultanément permettant de comparer les résultats obtenus.

Les autres instruments installés étaient : une jauge THERMO SCIENTIFIC°bêta SHARP 5030i (SHARP), deux TEOM THERMO SCIENTIFIC 1400 avec module FDMS 8500 (FDMS A ET B sur la fig.3), un TEOM 1400AB de THERMO SCIENTIFIC (ne prenant en compte la fraction volatile lors de la mesure) et un compteur granulométrique de type APS de chez TSI.

Deux types de sels volatils à différentes concentrations ont été générés, à savoir du nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) et du chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), choisis tant pour leur volatilité connue que pour leur représentativité en tant que précurseurs d'épisodes PM de pollution atmosphérique. Le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a été employé comme sel non volatil.

L'ensemble des mesures obtenues lors de ces tests avec les différents sels est illustré par la figure 5. En parallèle, à titre indicatif, sont représentées les mesures réglementaires de la station par ATMO-PICARDIE à l'aide d'un TEOM FDMS.

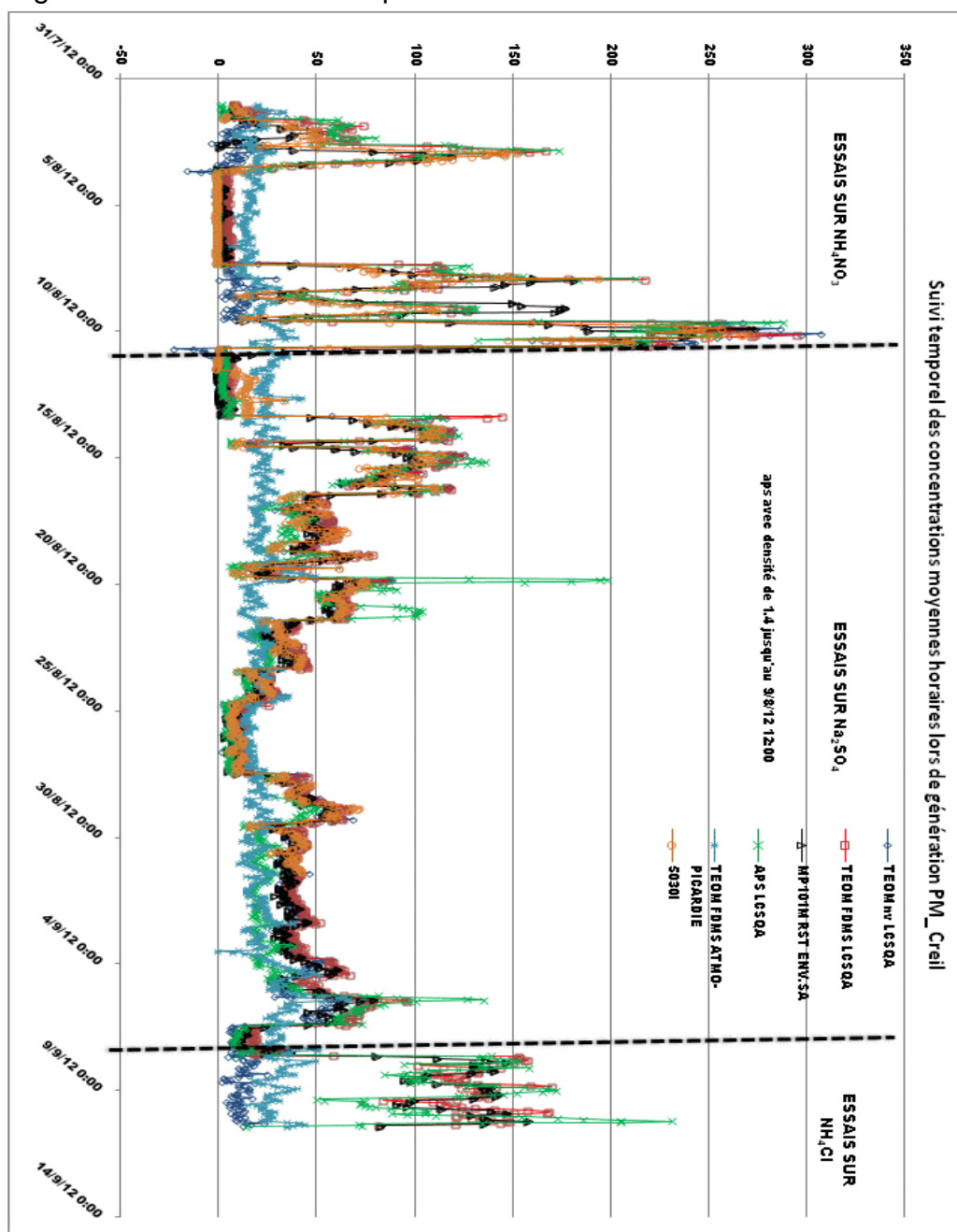


Figure 5 : suivi temporel des concentrations massiques de PM10 en moyenne horaire.

Un focus sur les essais réalisés au mois d'août met en évidence une sous estimation systématique des concentrations massiques de PM10 par la jauge bêta MP101M-RST avec une ligne d'origine chauffée sur une longueur de 2 mètres (fig. 6) en comparaison des valeurs obtenues avec les TEOM FDMS En revanche, lorsque la ligne chauffée n'est plus active (RST OFF), le phénomène inverse est constaté (fig.7).

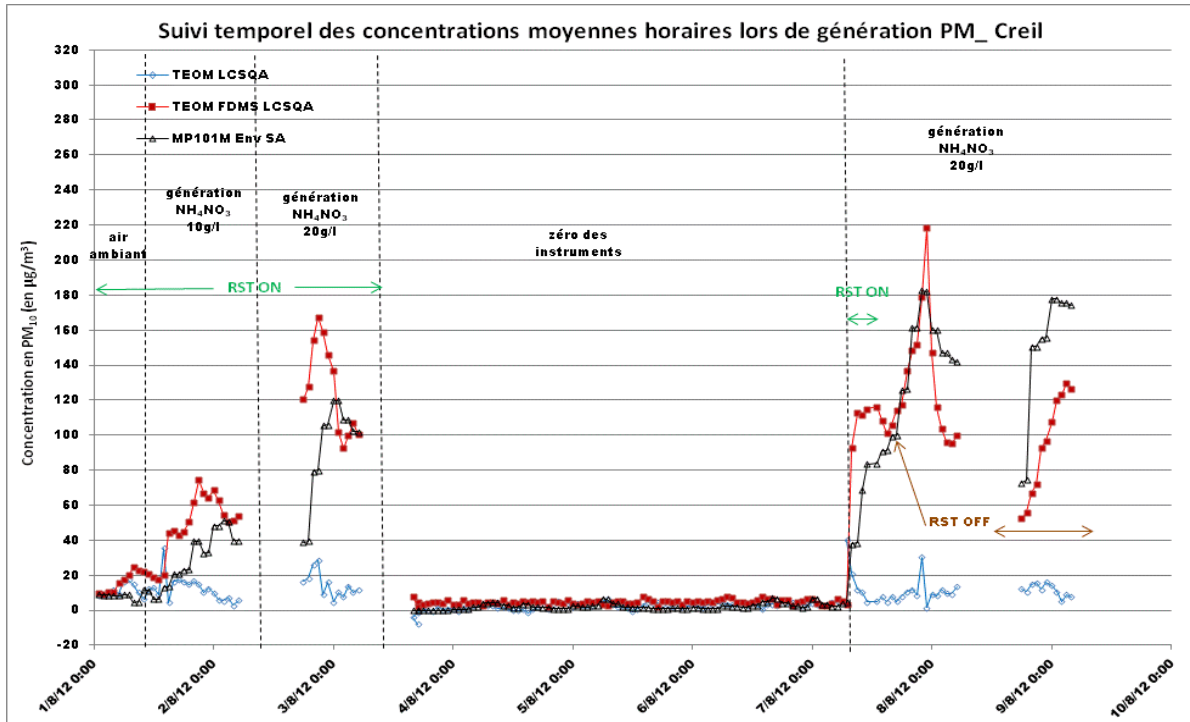


Figure 6 : impact de la ligne chauffée sur la mesure des concentrations massiques des PM10

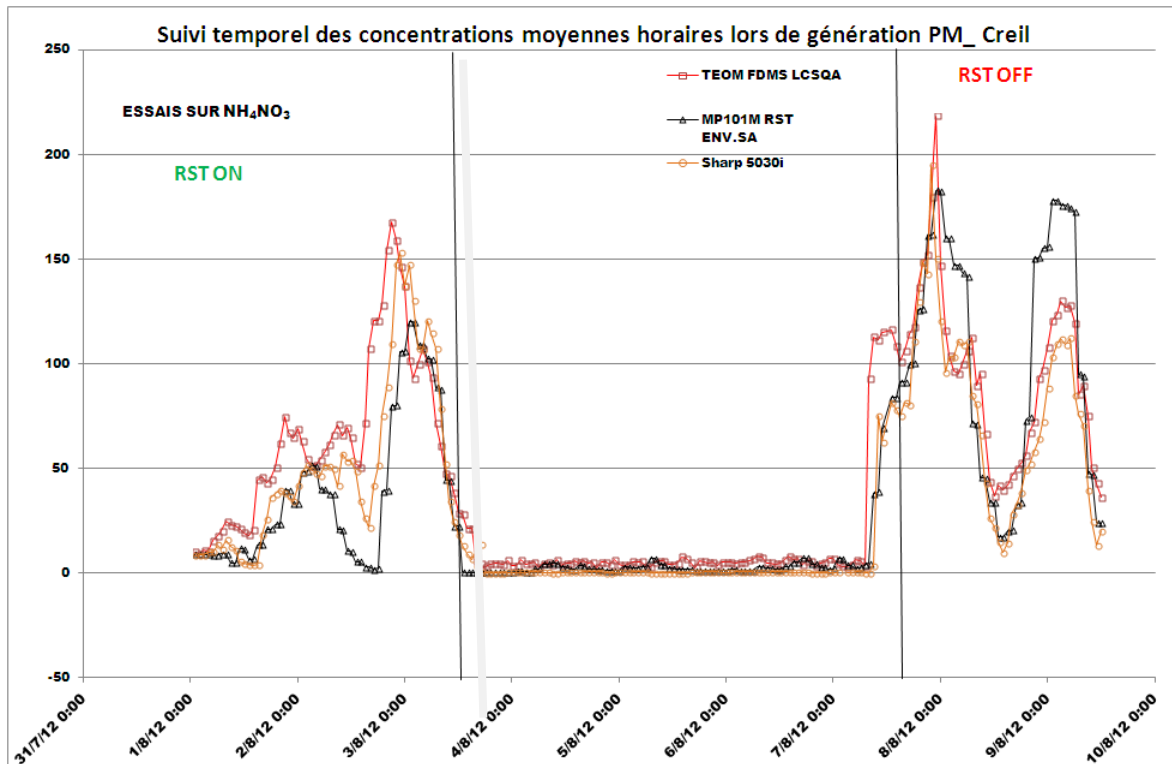


Figure 7 : focus sur l'essai de génération de sel volatil du mois d'août

Lors de la génération de sel non volatil, il n'apparait pas ou très peu de différence de mesure de concentration massique en PM10 entre les différentes techniques tenant compte de la mesure des composés volatils, y compris avec le TEOM 1400AB (fig.5 : essais sur Na2SO4). Par contre, dans le cas de génération de sels volatils, le TEOM 1400AB ne mesure peu ou pas de particules de par la volatilisation du nitrate d'ammonium dans sa ligne d'échantillonnage chauffée à 50°C.

La mesure en concentration massique en PM10 fournie par l'APS, avec une densité corrigée de l'aérosol que l'on trouve régulièrement dans la littérature ( $d=1,4$ ), donne de bons résultats dans l'ensemble (fig.5 : essais sur Na2SO4).

Le SHARP 5030i, contrairement à la jauge MP101M-RST, donne des résultats assez similaires au TEOM FDMS 8500. Le SHARP propose une mesure par néphélométrie afin d'avoir une mesure dynamique qui est ensuite corrigée par la mesure par atténuation du rayonnement bêta. La jauge d'ENVIRONNEMENT SA peut proposer, via le module CPM, les mêmes fonctionnalités. Cependant, le modèle testé ici n'en était pas pourvu. A noter une différence majeure entre les deux jauges  $\beta$  étudiées dans la longueur de la ligne chauffée utilisée : celle du SHARP 5030i est chauffée, d'origine, sur une longueur d'un mètre contre deux pour celle de la MP101M-RST.

Au vu des premiers résultats et après discussion entre le LCSQA et ENVIRONNEMENT SA, il fut décidé de mener le même genre d'essais courant septembre, avec une ligne RST modifiée à une longueur d'un mètre). La figure 8 illustre les résultats de cet essai réalisé avec du chlorure d'ammonium (NH4Cl), sans la jauge THERMO SCIENTIFIC $\beta$  SHARP 5030i rendue à ECOMESURE entretemps.

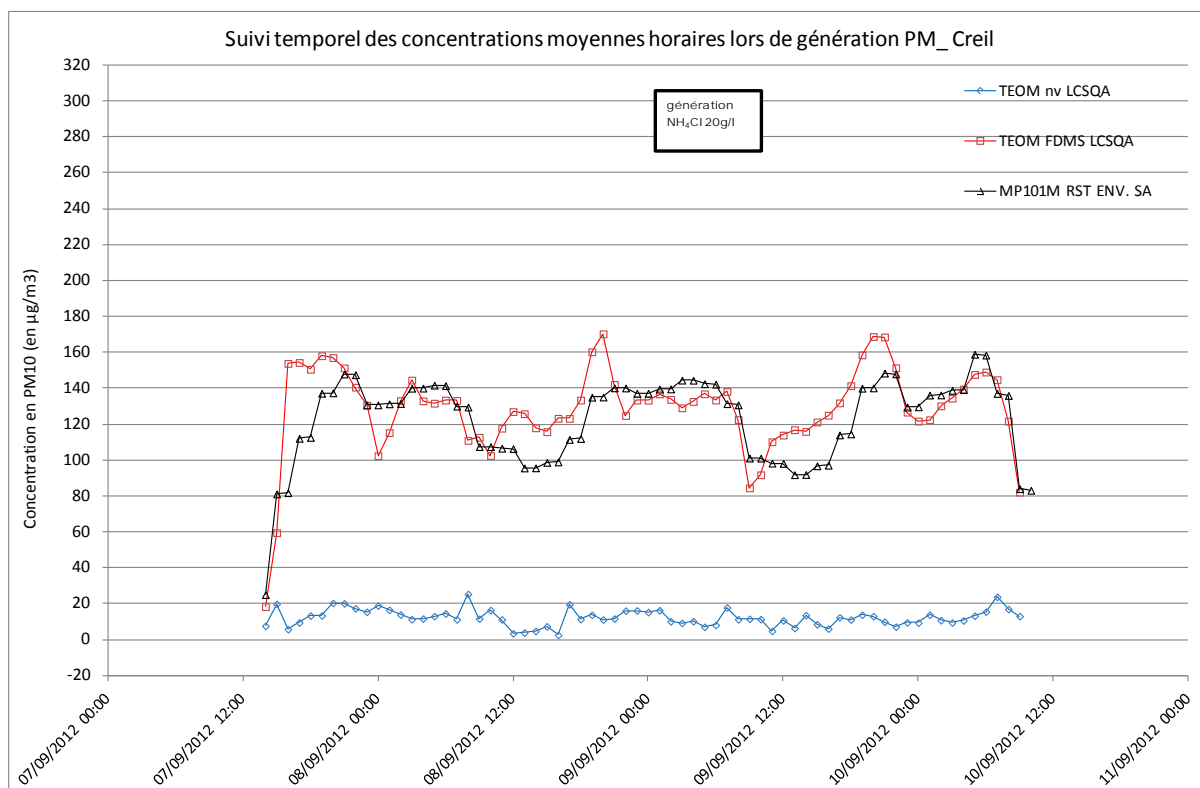


Figure 8 : tests complémentaires avec une ligne RST d'une longueur d'un mètre.



Les résultats obtenus sont satisfaisants pour les techniques tenant compte des espèces semi-volatiles (FDMS, RST) par rapport à un TEOM type 1400AB qui ne les mesure pas (ligne chauffée à 50°C).

Les faibles écarts mesurés sont généralement imputables au fonctionnement propre de l'acquisition de données de la jauge  $\beta$  MPM101M-RST qui intègre au maximum 50% d'une brusque variation de concentration massique de PM10 entre deux mesures individuelles. A noter que sur l'ensemble des essais, le calcul des moyennes des concentrations massiques a été lissé en tenant compte des périodes spécifiques des analyseurs (une heure pour les TEOM FDMS, deux heures pour la MP101M-RST).

Ces résultats ont notamment permis de valider la modification des lignes RST dont le chauffage dorénavant limité à une longueur d'un mètre pour l'ensemble des jauges MP101M-RST du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.

Le tableau 2 et la figure 9 récapitulent les résultats des différents essais réalisés sur la jauge  $\beta$  MP101M-RST.

*Tableau 2 : résultats des différents essais sur la jauge MP101M-RST.*

essais	libellé des essais	nvPM10 TEOM ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM10 FDMS 1 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM10 MP101M RST ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	génération $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 10g/l	12	37	22
2	génération $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 20g/l	14	126	92
3	génération $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 20g/l rst off le 7/8 14:00	11	114	143
4	génération $\text{NH}_4\text{Cl}$ 20g/l	16	137	136
5	génération $\text{NH}_4\text{Cl}$ 20g/l	12	139	137
6	génération $\text{NH}_4\text{Cl}$ 20g/l	11	143	138

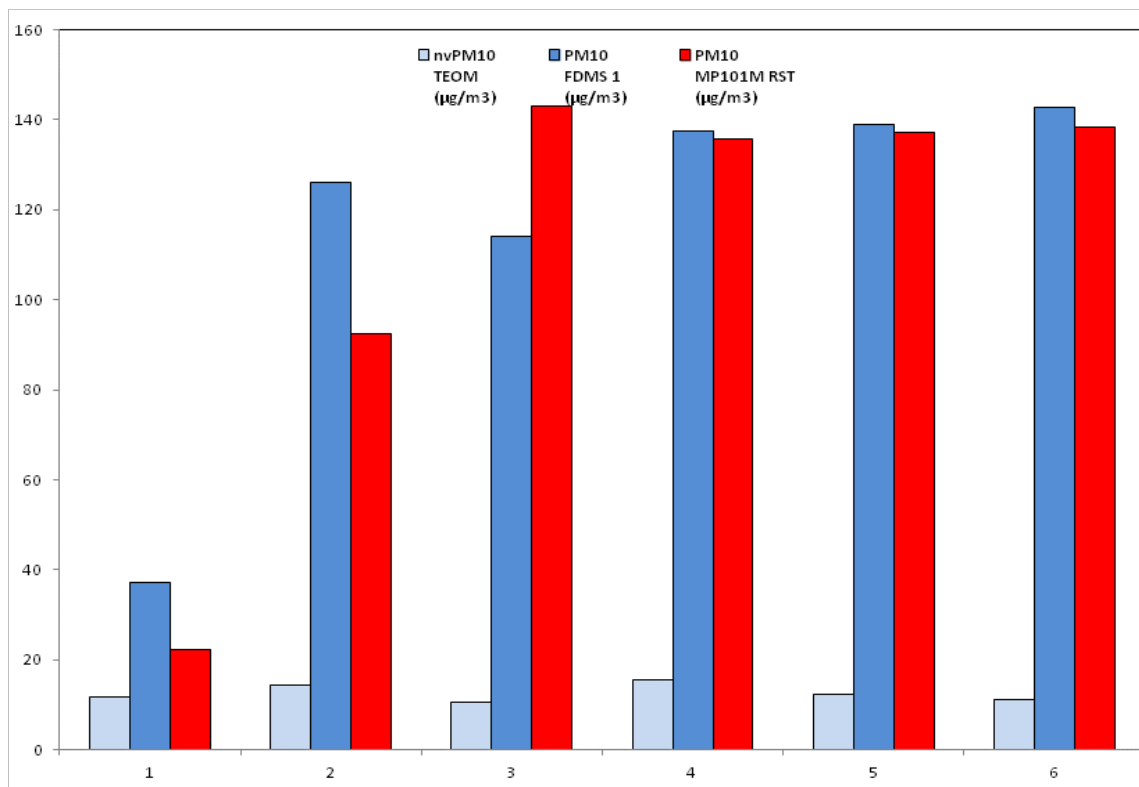


Figure 9 : résultats des différents essais sur la jauge MP101M-RST

## 2.2.2 STABILITE DE LA GENERATION

Concernant le fonctionnement de la génération (fig.8), on peut constater une assez bonne stabilité de la concentration massique en PM10 générée (sur 72 heures dans le cas présent). Ce qui devrait permettre d'obtenir facilement des paliers stables en concentration moyenne horaire des PM10 permettant leur traitement statistique ultérieur.

## 2.2.3 REPETABILITE

Il existe une bonne répétabilité entre les valeurs de concentration massique obtenues lors des essais réalisés à partir d'une solution saline ayant une même teneur en sel (tableau 2, essais 4, 5 et 6). Ce point sera à approfondir lors des prochaines campagnes de génération.

## 2.2.4 GAMME DE CONCENTRATION MASSIQUE

La génération de particules à base de solution saline permet d'obtenir facilement une gamme de concentration massique de particules générées comprise entre 0 et 300 µg/m³.

La contribution due à la concentration massique présente dans l'air ambiant peut être très importante notamment à cause de l'apport de particules (e.g. issues du chauffage urbain) lors de conditions hivernales. Dorénavant, les exercices de génération se dérouleront exclusivement en période estivale en vue d'en limiter l'impact sur les concentrations massiques de particules mesurées lors de ceux-ci.

A terme, on visera une gamme de concentration massique comprise entre 0 et 150µg/m<sup>3</sup>, soit en jouant sur la teneur en sel contenue dans la solution de génération soit en jouant sur la dilution en faisant varier la vitesse du ventilateur du système de distribution.

### **2.2.5 DISTRIBUTION EN TAILLE**

La figure 10 illustre la distribution moyenne granulométrique des différents essais de génération de sels, volatils ou non, seuls ou en mélange.

L'ensemble des particules salines générées ont un diamètre compris entre 500 et 600 nm.

Après vérification auprès du constructeur, le nébuliseur ne permettait pas de générer les microgranules (PSL de 3.2 µm). Celui-ci ne permet pas de générer des particules d'un diamètre supérieur à 2,5 µm. Après demande de renseignement auprès du fournisseur de ces particules calibrées quant à une disponibilité de disposer de tailles inférieures, celui-ci a alerté quant au fait que les solutions disponibles à la vente sont très diluées : dispersion en général de l'ordre de 10% de billes de latex dans le volume final fourni (quid de la quantification en concentration massique ?). A noter aussi leur fort coût à l'achat (12 000€ le litre) pénalisant si les résultats obtenus ne devaient pas satisfaire au cahier des charges défini pour la génération de particules en vue de l'organisation de campagnes de comparaison interlaboratoires PM.

Globalement, hormis les différents niveaux de concentration mesurés notamment liés aux différentes concentrations en sels utilisées, les profils de distribution en taille sont assez similaires. Il n'apparaît plus nécessaire de recourir à l'emploi d'un APS lors de la génération de sels pour la caractériser, ce point étant désormais connu.

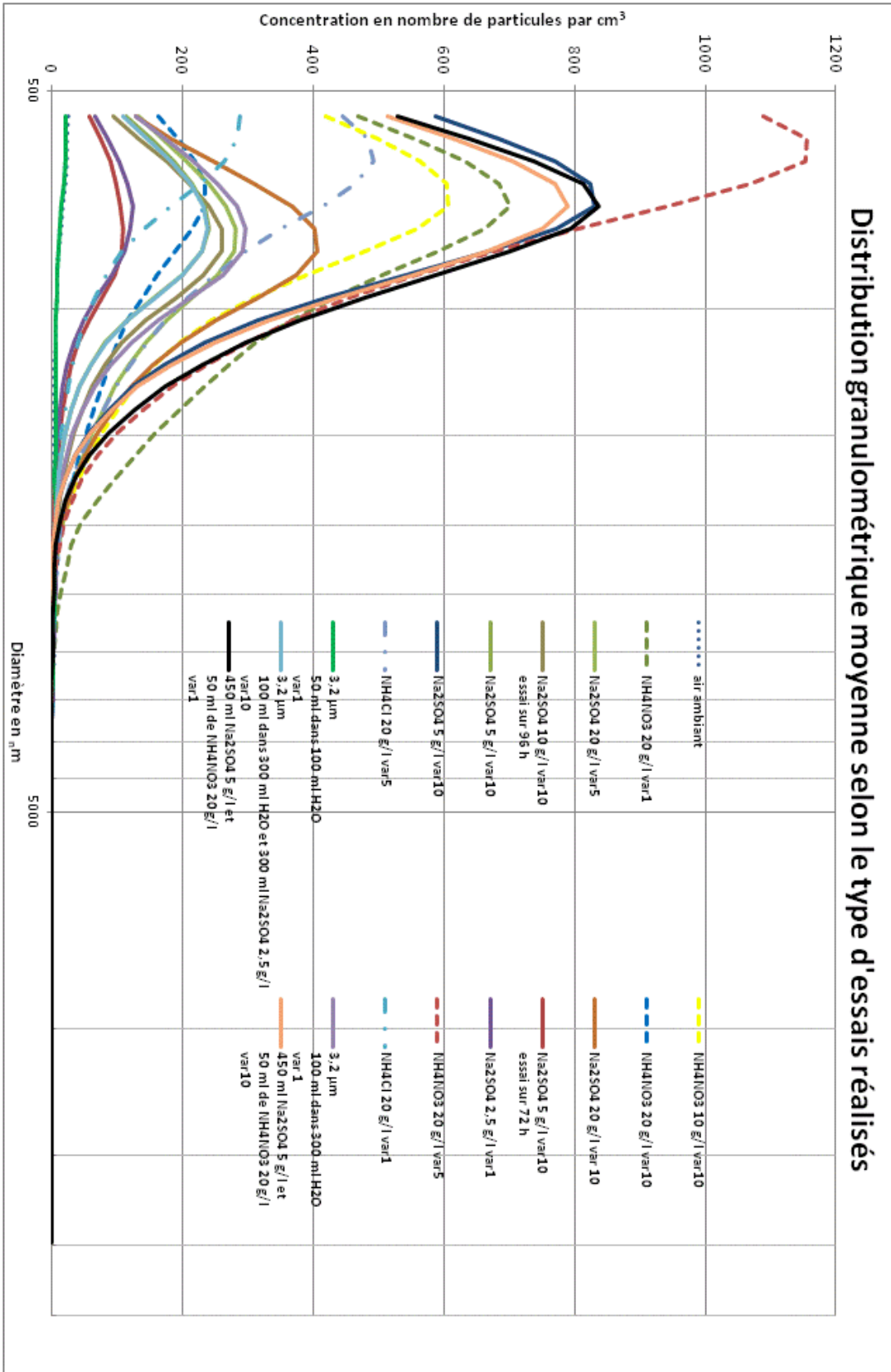


Figure 10 : distribution moyenne granulométrique des essais de génération de sels.

### **2.3 GENERATEUR DE PARTICULES CARBONEES**

Comme expliqué précédemment, ces travaux ont du être décalés en 2013 afin de pouvoir consacrer le temps et les moyens nécessaires à élucider le problème de sous-estimation de la concentration massique de PM mesurée par la jauge Bêta MP101M-RST d'Environnement SA.

### **3. BILAN**

Les essais sur la génération de solutions salines sont satisfaisants. La génération simple de sels volatils ou non volatils ainsi qu'en mélange est possible.

Celle de billes de latex calibrées demandera de tester une taille de billes plus petite (inférieure à un diamètre de 2,5  $\mu\text{m}$ ). Devant le coût et l'incertitude de la mise en œuvre de ce type de génération, une alternative facile d'emploi et moins coûteuse (e.g. mise en suspension de poudres de taille calibrée) pourra être étudiée.

La gamme de concentration PM10 est comprise entre 0 et 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ce qui est largement satisfaisant par rapport à la valeur limite journalière et la réalisation de campagnes interlaboratoires. Elle apparait aussi plutôt stable et répétable. Point à vérifier lors de prochains exercices On pourra viser à terme une gamme de concentration PM10 comprise entre 0 et 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  afin d'être représentatif en termes de concentrations massiques mesurées à l'échelon national.

Ensuite, différentes techniques de prélèvement ont pu être utilisées : mesure par atténuation du rayonnement bêta (MP101M-RST, 5030i SHARP), sécheur (TEOM avec module FDMS), indicateur optique et granulomètre (APS). Hormis la jauge bêta chauffée sur une longueur de 2 mètres (MP101M-RST non modifiée), toutes ces techniques donnent des résultats cohérents. Elles permettent d'avoir une mesure de concentration massique en temps réel, sauf pour l'APS qui nécessite une correction manuelle des données par application d'un facteur de correction.

Enfin, la gamme de concentrations générées apparait comme suffisante pour un traitement statistique ultérieur sous réserve de développer un nouveau système de distribution permettant d'avoir simultanément jusqu'à huit analyseurs de PM contre 6 actuellement, afin d'améliorer encore la représentativité du traitement statistique lors des prochains exercices d'intercomparaison.