



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, Soleiman Bourrous, Tatiana Macé (LCSQA-LNE)

Octobre 2015



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

RESUME	7
1. CONTEXTE	9
2. RAPPEL DE L'ETUDE 2014	9
3. OBJECTIF	10
4. DESCRIPTION DU GENERATEUR PORTABLE	10
5. CARACTERISATION DU GENERATEUR PORTABLE AVEC UN SMPS	11
5.1 Description du SMPS	11
5.2 Caractérisation avec le SMPS	11
6. CARACTERISATION DU GENERATEUR PORTABLE AVEC LE PORTE-FILTRE EXTERNE .	13
6.1 Description du porte-filtre externe utilisé	13
6.2 Mode opératoire	13
6.3 Résultats obtenus	15
6.4 Détermination de la reproductibilité globale	16
7. COUPLAGE DU SYSTEME PORTABLE DE GENERATION AVEC LE TEOM-FDMS DU LNE17	
7.1 Rappel du fonctionnement classique du TEOM-FDMS (SOURCE : ECOMESURE)	17
7.2 Mode opératoire	17
7.3 Résultats obtenus avec le TEOM-FDMS du LNE	18
7.4 Comparaison des mesures TEOM-FDMS avec les masses de référence	19
8. CONCLUSION GENERALE	22
9. PERSPECTIVES	23
10. LISTE DES ANNEXES	23

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 PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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.

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 (gamme du « mg ») et à 100 μg (gamme du « μg ») sur une demi-heure de prélèvement), 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.

Au regard de l'ensemble des éléments précités, cette méthode a 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 ».

En 2015, le dispositif d'étalonnage a été miniaturisé afin de le rendre plus compact et autonome. L'ensemble du dispositif est rapidement utilisable par un opérateur sans qualification particulière. Cette miniaturisation n'a engendré que des changements mineurs du fonctionnement du générateur. Sa qualification en termes de répétabilité et de reproductibilité a été effectuée grâce à la méthode gravimétrique. Les masses de référence et les incertitudes associées obtenues grâce à l'application de la norme ISO 5725-2, sont respectivement égales à $30 \pm 10 \mu\text{g}$, $57 \pm 13 \mu\text{g}$ et $91 \pm 15 \mu\text{g}$ pour la gamme « μg », et égales à $1145 \pm 48 \mu\text{g}$, $2304 \pm 101 \mu\text{g}$ et $3456 \pm 83 \mu\text{g}$ pour la gamme du « mg », aux temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes.

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 inférieurs à 16 % pour la gamme du « μg » et inférieurs à 2,5% pour la gamme du « mg ». Les plus importants écarts-types relatifs obtenus pour la gamme du « μg » sont liés à la réduction de la masse particulaire produite pour cette gamme.

A l'issue de cette caractérisation, le couplage du générateur avec le TEOM-FDMS du LNE a permis une comparaison globale entre les masses de référence et les masses moyennes lues obtenues pour les mesures du TEOM-FDMS pour les mêmes temps de prélèvement. L'écart global obtenu entre les masses de référence moyennes et les masses lues sur le TEOM-FDMS est inférieur à 25 % pour la gamme du « μg » et inférieur à 4 % pour la gamme du « mg ».

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 PM₁₀ (50 µg/m³ 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 2014

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 plus faibles (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. Lors de cette étude, un domaine de masses de référence a été déterminé grâce aux mesures « porte filtre externe » calculé pour 108 expériences menées sur 12 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 34 ± 9 µg ; 64 ± 8 µg et 95 ± 11 µg.

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 « µg »). L'écart global obtenu entre les masses de référence moyennes 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 ont été menés lors de l'étude 2015 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 de référence moyennes et les mesures lues sur chaque TEOM-FDMS, compris entre 0,5 % et 13,8 % pour la gamme « µg » et entre 0,8 % et 10,5 % pour la gamme « mg ».

3. OBJECTIF

L'objectif final de cette étude est de développer un générateur de particules dont les propriétés métrologiques (répétabilité et reproductibilité) devront être en adéquation avec les caractéristiques techniques des TEOM-FDMS : ce générateur de particules sera ensuite utilisé pour réaliser l'étalonnage des TEOM-FDMS dans deux gammes de masses (inférieures à 100 µg et supérieures à 1 mg).

Ceci implique :

- de caractériser le générateur de particules en termes de masses particulières générées (masses de référence) et d'évaluer sa répétabilité et sa reproductibilité pour les deux gammes en se basant sur la méthode de référence qui est la méthode gravimétrique.
- de comparer les valeurs lues sur le TEOM-FDMS avec les masses de référence et leurs incertitudes associées. Cette étape sera investiguée plus en détail afin de mieux appréhender les sources possibles d'erreur dans la mesure.

En considérant l'ensemble des éléments précités, cette méthode devra également permettre l'étalonnage des TEOM-FDMS 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.

De par les résultats obtenus en 2013-2014 et le retour d'expérience sur le terrain, le LNE a effectué pour l'étude 2015 une miniaturisation du système portable. Ceci a pour but de rendre le système plus léger et donc plus facilement transportable, et plus autonome (pas de besoin en électricité). La caractérisation de ce système miniaturisé et son couplage avec un TEOM-FDMS du LNE fait l'objet de ce rapport.

4. DESCRIPTION DU GENERATEUR PORTABLE

A l'instar de l'étude 2014, 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. L'aérosol produit traverse ensuite un sécheur par diffusion (modèle 3062, TSI) permettant de sécher les particules.

5. CARACTERISATION DU GENERATEUR PORTABLE AVEC UN SMPS

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) dans le but de caractériser les distributions granulométriques des aérosols produits dans les gammes du « mg » et du « µg ». Cette étape est nécessaire afin de caractériser l'efficacité de filtration des éléments filtrants associés au porte filtre externe mais également au TEOM-FDMS, et donc de montrer la représentativité des comparaisons effectuées au cours de cette étude.

5.1 Description du SMPS

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. 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.

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 .

5.2 Caractérisation avec le SMPS

Dans le but de caractériser l'aérosol produit à partir de la solution de KCl à 0,1 g/L (gamme du « µg »), 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 (gamme « mg »).

La figure 1A,B présente la distribution granulométrique des solutions de KCl à 0,1 g/L et à 4 g/L. 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^3) est indiquée sur l'axe de gauche (axe rouge) et la concentration moyenne en masse ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) sur l'axe de droite (axe vert).

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

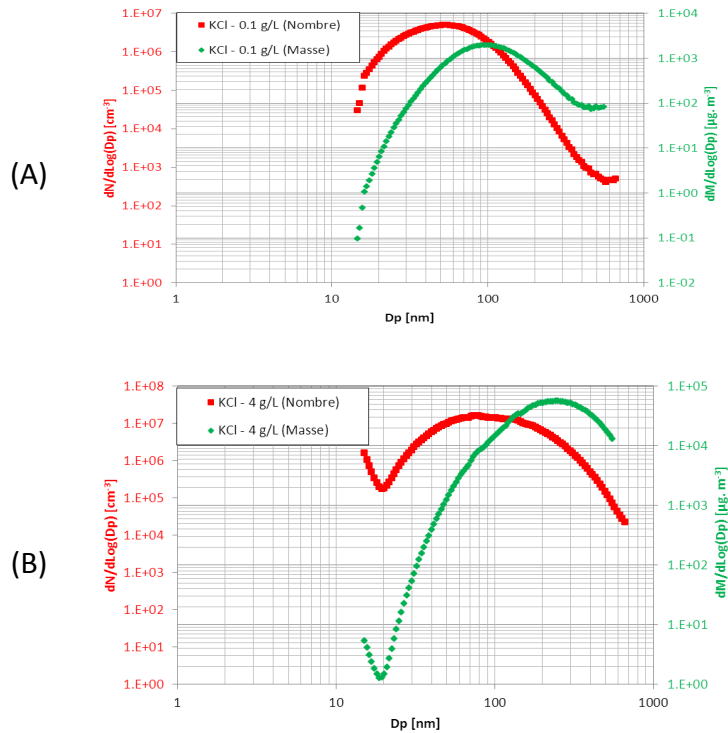


Figure 1 : Distribution granulométrique en nombre et en masse d'aérosols de KCl produits à partir de solutions à (A) - 0,1 g/L et (B) - 4 g/L

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. Le diamètre moyen correspond à la moyenne arithmétique calculée sur la population de diamètres. 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)	3,4 x 10 ⁶	9,8 x 10 ⁶
	Diamètre médian (nm)	48	89
	Diamètre moyen (nm)	54	106
	Diamètre modal (nm)	49,9	78
Distribution en masse	Concentration moyenne (µg/m ³)	1,1 x 10 ³	3,1 x 10 ⁴
	Diamètre médian (nm)	97	231
	Diamètre moyen (nm)	113	253
	Diamètre modal (nm)	95	242

Les concentrations moyennes en masse des solutions à 0,1 et 4 g/L sont respectivement de 1,1 x 10³ et 3,1 x 10⁴ µg/m³. 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.

6. 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 les masses de référence de particules générées, (2) - de déterminer les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité dans le temps du générateur de particules.

6.1 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. Pour réaliser la caractérisation par la méthode gravimétrique pour cette étude 2015, un porte filtre classique de 47 mm a été utilisé avec des filtres « Pallflex ® » de type « Emfab™ TX40HI20-WW » constitués de microfibres 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.

6.2 Mode opératoire

La figure 2 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 débuter 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.

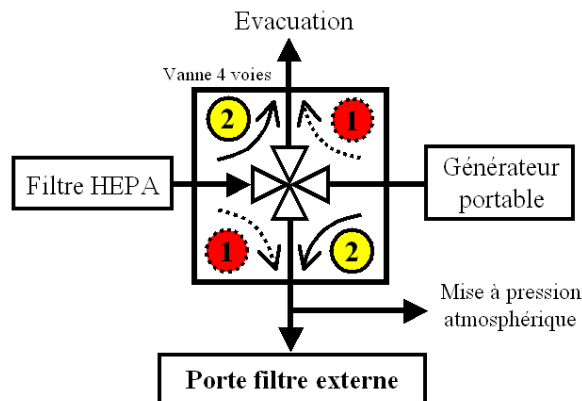


Figure 2 : Couplage du système portable de génération avec le porte-filtre externe de 47mm

Le mode opératoire adopté pour la caractérisation du générateur est décrit ci-après.

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 ΔX_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 du débitmètre.

Etape 3 : Préparation du générateur

- Remplir les deux sècheurs 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 ;
- Lancer le générateur en ouvrant la vanne d'arrivée d'air comprimé.

Etape 4 : Caractérisation du générateur avec le porte-filtre externe

- Attendre 1 minute de fonctionnement du générateur ;
- Passer la vanne en position jaune (Figure 2) et démarrer le chronomètre ;
- A la fin du temps de prélèvement, passer la vanne en position rouge (Figure 2) ;
- Arrêter la pompe et fermer l'arrivée d'air ;
- Sortir le filtre du porte-filtre externe et le conditionner pour la pesée.

Etape 5 : 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 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 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.

6.3 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 des solutions de respectivement 0,1 et 4 g/L. Pour ces temps de prélèvement, le fonctionnement avec ces solutions a été testé au travers de 27 essais réalisés sur 3 jours (J1, J2 et J3) et répétés sur 3 semaines (S1, S2 et S3) soit au total 81 essais sur 9 jours.

Tableau 2 : Masses de référence moyennes pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes. Traitement statistique de ces données effectué selon la norme ISO 5725-2 en termes de répétabilité et reproductibilité (k=1) pour des solutions de KCl de 0,1 g/L et de 4 g/L.

		Solution à 0,1 g/L			Solution à 4 g/L			
		12 min	24 min	36 min	12 min	24 min	36 min	
S1	Valeur moyenne (µg)	27,1	54,77	88,5	1133,0	2279,9	3441,2	
	Ecart-type de répétabilité	Absolu (µg)	2,7	4,1	5,3	16,1	46,1	25,7
		Relatif (%)	10%	7,4%	6,0%	1,4%	2,0%	0,8%
	Ecart-type de reproductibilité	Absolu (µg)	2,7	4,1	5,4	19,9	54,4	40,1
		Relatif (%)	10%	7,5%	6,1%	1,8%	2,4%	1,2%
S2	Valeur moyenne (µg)	30,3	56,6	95,5	1135,8	2292,2	3448,1	
	Ecart-type de répétabilité	Absolu (µg)	4,1	4,5	5,1	18,6	33,7	28,7
		Relatif (%)	13,5%	7,9%	5,9%	1,6%	1,5%	0,8%
	Ecart-type de reproductibilité	Absolu (µg)	4,9	5,8	7,7	21,3	49,4	51,0
		Relatif (%)	16,2%	10,4%	8,0%	1,9%	2,2%	1,5%
S3	Valeur moyenne (µg)	30,1	52,0	92,9	1167,3	2340,7	3479,9	
	Ecart-type de répétabilité	Absolu (µg)	3,8	1,8	4,7	15,4	34,1	26,0
		Relatif (%)	12,6%	3,5%	5,0%	1,3%	1,5%	0,7%
	Ecart-type de reproductibilité	Absolu (µg)	3,8	1,8	6,9	15,4	34,1	26,0
		Relatif (%)	12,6%	3,5%	7,4%	1,3%	1,5%	0,7%

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 termes de répétabilité et reproductibilité (k=1).

Pour les trois semaines d'essais de caractérisation (S1, S2 et S3) du générateur sur le porte-filtre externe avec la solution à 0,1 g/L, les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité sont compris entre 3,5 % et 16,2 % pour les masses de référence. Il est important de noter que, pour chaque temps de prélèvement, les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité diminuent au cours du temps, c'est à dire de 12 à 36 mn.

Pour une concentration de solution de 4 g/L, les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité sont très faibles, soient respectivement compris entre 0,7 et 2,0 % et entre 0,7 et 2,4 %. Cela peut être le signe d'une stabilisation plus rapide de la génération pour une solution plus concentrée. Le comportement physique des particules (inertie, diffusion) peut également être une source de perte qui engendre une différence entre les deux modes de fonctionnement.

6.4 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 81 essais réalisés pour chaque temps de prélèvement de 12, 24 et 36 min avec des solutions de KCl à 0,1 g/L et à 4 g/L.

Tableau 3 : Traitement statistique global, effectué selon la norme ISO 5725-2 sur les 81 essais réalisés, pour les masses de référence pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 min (k=1) pour des solutions de KCl à 0,1 g/L et 4 g/L

		Valeur moyenne (µg)	Ecart type de répétabilité		Ecart-type de reproductibilité	
			Absolu (µg)	Relatif	Absolu (µg)	Relatif
Solution à 0,1 g/L	12 min	29,6	3,6	12,1 %	4,7	15,7 %
	24 min	56,9	6,1	10,7 %	6,1	10,7 %
	36 min	91,2	6,2	6,8 %	7,3	8,0 %
Solution à 4 g/L	12 min	1145,4	23,3	2,0 %	23,6	2,1 %
	24 min	2304,3	50,3	2,2 %	50,4	2,2 %
	36 min	3456,4	34,1	1,0 %	41,4	1,2 %

Dans le cadre des essais effectués avec la solution à 0,1 g/L, les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité globaux sont compris entre 6,8 % et 15,7 % pour les masses de référence. Ainsi, cette caractérisation globale permet de déterminer un domaine de masse de référence pour les trois temps de prélèvement, à savoir $30 \pm 10 \mu\text{g}$; $57 \pm 13 \mu\text{g}$ et $91 \pm 15 \mu\text{g}$ 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. 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 proches de ceux mesurés en 2014 pour cette gamme du « µg ».

Dans le cadre des essais effectués avec la solution à 4 g/L, les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité globaux sont compris entre 1,0 % et 2,2 % pour les masses de référence. Ainsi, cette caractérisation globale permet de déterminer un domaine de masse de référence pour les trois temps de prélèvement, à savoir $1145 \pm 48 \mu\text{g}$; $2304 \pm 101 \mu\text{g}$ et $3456 \pm 83 \mu\text{g}$ à 12, 24 et 36 min respectivement.

7. 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 lues sur le TEOM-FDMS, avec les masses de référence pour des paramètres de génération identiques.

7.1 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.

7.2 Mode opératoire

La figure 3 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.

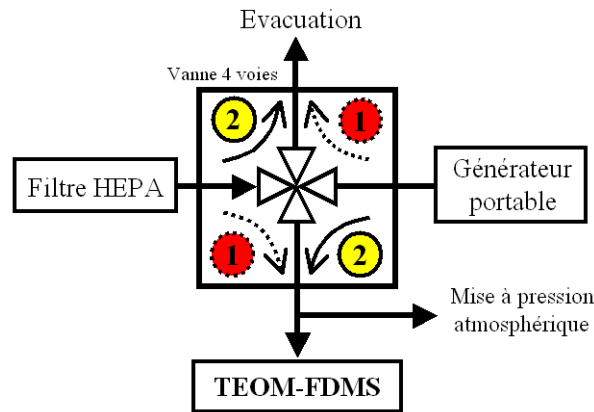


Figure 3 : Couplage du système portable de génération avec un TEOM-FDMS

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

Etape 1 : 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 2 : Préparation du générateur

Etape identique à l’étape 3 du paragraphe 6.2

Etape 3 : 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 3) et lancer le chronomètre ;
- A la fin du temps de prélèvement, basculer la vanne en position rouge (Figure 3) ;
- Noter la masse lue sur l’écran du boîtier de contrôle du TEOM-FDMS ;
- Appuyer sur « DATA STOP ».

Etape finale : Nettoyage

Etape identique au paragraphe 6.2

7.3 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 sur le 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.

Tableau 4 : Masses moyennes et traitement statistique effectué en accord avec la norme ISO 5725-2, pour les masses lues sur le TEOM-FDMS pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes et une solution de KCl de 0,1 g/L et 4 g/L pour les essais réalisés sur le TEOM-FDMS du LNE.

		Solution de KCl à 0,1 g/L			Solution de KCl à 4 g/L			
		12 min	24 min	36 min	12 min	24 min	36 min	
S1	Valeur moyenne (μg)	11,0	25,6	40,5	572,4	1168,4	1760,8	
	Ecart-type de répétabilité	Absolu (μg)	1,4	1,9	2,1	6,1	10,1	18,3
		Relatif (%)	13,1%	7,3%	5,2%	1,1%	0,9%	1,0%
	Ecart-type de reproductibilité	Absolu (μg)	1,5	1,9	2,1	6,1	10,1	18,3
		Relatif (%)	13,3%	7,3%	5,2%	1,1%	0,9%	1,0%
S2	Valeur moyenne (μg)	11,6	26,7	41,6	563,2	1158,5	1761,7	
	Ecart-type de répétabilité	Absolu (μg)	1,3	1,6	2,0	30,6	62,8	97,7
		Relatif (%)	10,9%	6,1%	4,9%	5,4%	5,4%	5,6%
	Ecart-type de reproductibilité	Absolu (μg)	1,3	1,7	2,0	30,6	62,8	97,7
		Relatif (%)	11,0%	6,2%	4,9%	5,4%	5,4%	5,6%
S3	Valeur moyenne (μg)	11,3	26,2	40,7	591,4	1210,1	1830,6	
	Ecart-type de répétabilité	Absolu (μg)	1,2	1,8	3,3	18,1	21,2	26,6
		Relatif (%)	10,9%	7,0%	8,1%	3,1%	1,8%	1,5%
	Ecart-type de reproductibilité	Absolu (μg)	1,2	1,8	3,3	18,1	21,2	26,6
		Relatif (%)	10,9%	7,0%	8,1%	3,1%	1,8%	1,5%

Pour la solution à 0,1 g/L, les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité sont compris entre 5,2 % et 13,3 % pour les essais de la 1^{ère} semaine (S1) ; entre 4,9 % et 11,0% pour ceux de la 2^{ème} semaine (S2) ; entre 7,0 % et 10,9% pour la 3^{ème} semaine (S3). Ces variabilités sont légèrement inférieures aux écarts-types globaux de répétabilité et de reproductibilité des masses de référence qui sont compris entre 6,8 % et 15,7 %.

Pour la solution à 4 g/L, les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité sont compris entre 0,9 % et 1,1 % pour les essais de la 1^{ère} semaine (S1) ; entre 5,4 % et 5,6 % pour ceux de la 2^{ème} semaine (S2) ; entre 1,5 % et 3,1 % pour la 3^{ème} semaine (S3). Ces variabilités sont similaires aux écarts-types globaux de répétabilité et de reproductibilité des masses de référence qui sont compris entre 1,2 % et 2,2 %.

7.4 Comparaison des mesures TEOM-FDMS avec les masses de référence

A l'instar des masses de référence, les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité les plus élevés correspondent majoritairement au temps de prélèvement de 12 minutes dans le cadre des mesures « TEOM-FDMS » et ceci pour les 3 semaines d'essais (sauf pour la semaine n°2 avec la solution à 4 g/L). 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 μg à 12 min), ce qui implique une augmentation des incertitudes relatives.

Le tableau 5 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 7.1, 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 5 pour les mesures lues sur le TEOM-FDMS pour chaque temps de prélèvement.

Tableau 5 : Masses moyennes et traitement statistique effectué en accord avec la norme ISO 5725-2, pour les masses lues sur le TEOM-FDMS du LNE et pour les masses de référence, pour des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 minutes et des solutions de KCl à 0,1 g/L et 4 g/L. Un facteur 2 a été appliqué aux valeurs moyennes et aux écarts-types absolus pour les mesures « TEOM-FDMS »

		Solution de KCl à 0,1 g/L					Solution de KCl à 4 g/L				
		Valeur moyenne (µg)	Ecart-type de répétabilité		Ecart-type de reproductibilité		Valeur moyenne (µg)	Ecart-type de répétabilité		Ecart-type de reproductibilité	
			Absolu (µg)	Relatif (%)	Absolu (µg)	Relatif (%)		Absolu (µg)	Relatif (%)	Absolu (µg)	Relatif (%)
Masse lue TEOM-FDMS	12 min	22,6	2,6	11,6	2,6	11,6	1151,3	41,6	3,6	43,7	3,8
Masse de référence		29,6	3,6	12,1	4,7	15,7	1133,0	16,1	1,4	19,9	1,8
Masse lue TEOM-FDMS	24 min	52,4	3,6	6,8	3,6	6,8	2358,0	77,4	3,3	40,2	1,7
Masse de référence		56,9	6,1	10,7	6,1	10,7	2280,0	46,1	2,0	6,1	0,3
Masse lue TEOM-FDMS	36 min	81,8	5,1	6,2	5,1	6,2	3568,7	118,9	3,3	60,0	1,7
Masse de référence		91,2	6,2	6,8	7,3	8,0	3441,2	25,7	0,8	7,3	0,2

Les résultats obtenus dans le cadre de ces essais sont également présentés sous une autre forme au sein des Figures 4A,B. Ces dernières présentent :

- Une bande grise calculée grâce aux masses de référence déterminées lors de la caractérisation du générateur 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 masses de référence.
- Les points bleus correspondent aux masses moyennes lues sur le TEOM-FDMS du LNE, obtenues pour 81 expériences menées sur 9 jours différents pour chaque temps de prélèvement pour les gammes du « µg » et du « mg ». Les incertitudes associées correspondent à plus ou moins deux fois l'écart-type de reproductibilité ($k=2$).

Pour l'étude de 2015, 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 pour les trois temps de prélèvement dans les deux gammes de masses, sauf à $t = 36$ min pour la gamme du « mg ».

Les mesures effectuées avec le TEOM-FDMS du LNE présentent des écarts globaux entre les masses de référence et les mesures lues sur le TEOM-FDMS inférieurs à 25 % pour la gamme du « µg » et inférieurs à 4 % pour la gamme du « mg ». Cependant les mesures lues sur le TEOM-FDMS du LNE peuvent être validées pour la gamme du « µg » même sans la prise en compte des écarts-types de reproductibilité étant donné que les valeurs moyennes (point bleu) se situent au sein de la zone de référence (zone grise).

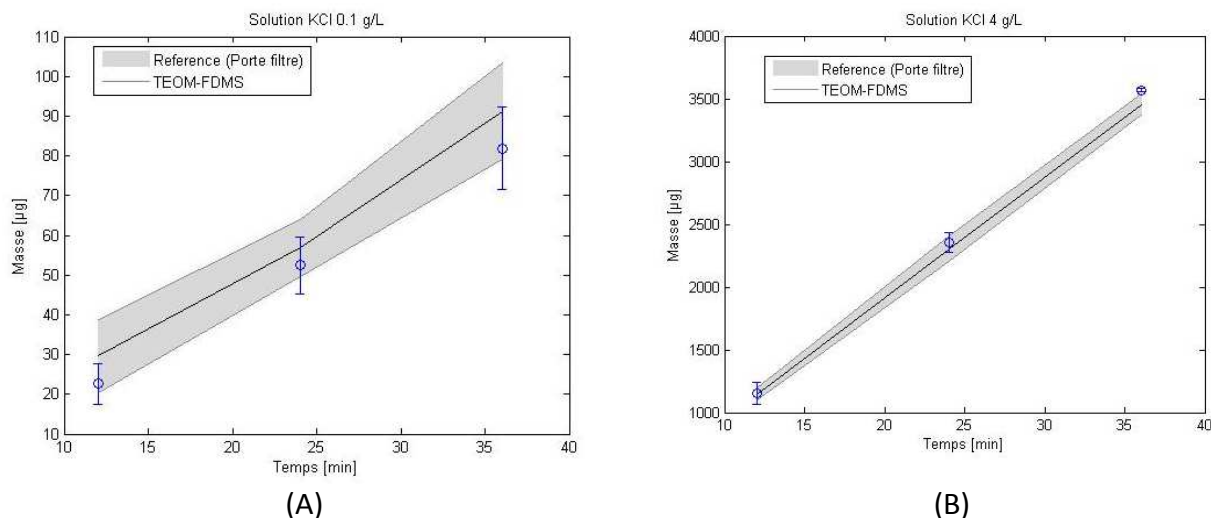


Figure 4 : Comparaison des masses moyennes lues sur le TEOM-FDMS du LNE avec le domaine de masse de référence pour (A) – la gamme de masse « µg » et (B) - la gamme de masse « mg ».

En 2014, une sous-estimation plus importante des mesures avait été obtenue dans cette gamme du « µg ». De ce fait, les mesures TEOM-FDMS ne pouvaient pas être validées sans la prise en compte des écarts-types de reproductibilité. Afin de tenter d’expliquer ce phénomène de sous-estimation des mesures TEOM-FDMS dans la gamme du « µg », une hypothèse concernait la moins bonne efficacité de filtration du TEOM-FDMS du LNE vis-à-vis d’un aérosol produit à partir d’une solution à 0,1 g/L (gamme du « µg »).

Pour confirmer cette dernière, des tests d’efficacité de filtration ont été effectués sur le TEOM-FDMS du LNE en 2015 et l’influence des efficacités de collecte obtenues ont été calculées par classe de taille (voir Annexe 1). Ces résultats montrent une efficacité de collecte relativement faible pour le filtre du TEOM-FDMS. Toutefois, l’influence de cette efficacité sur la masse totale collectée étant négligeable, cette hypothèse ne pouvait pas être retenue. Sur la base de ce constat, un test de fuite à l’hélium a été effectué (voir Annexe 2). Les résultats semblent montrer que des fuites sont présentes au niveau de la vanne 3 voies du FDMS. Celle-ci étant soumise à une utilisation intensive, le maintien de son étanchéité est un point critique susceptible d’expliquer la sous-estimation des mesures obtenue en 2014 et en 2015. Comme indiqué par le rapport LCSQA « Suivi et optimisation de l’utilisation des TEOM-FDMS. Guide de dépannage », les quatre vis de serrage de la vanne sont parfois susceptibles de ne pas être suffisamment serrées. Lors des tests de fuites, la dépression créée entraîne un « plaquage » des deux parties ne permettant pas de détecter une éventuelle fuite. Ainsi, le serrage de ces quatre vis pourrait permettre de résoudre ce problème technique.

8. CONCLUSION GENERALE

L'objectif final de cette étude est de développer un générateur de particules et de le caractériser afin de pouvoir l'utiliser ensuite pour l'étalonnage d'instruments type TEOM-FDMS. La méthode d'étalonnage consiste à :

- Générer et prélever des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps (prélèvement de masses particulières dans les gammes du « µg » et du « mg » sur une demi-heure de prélèvement), 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 lues sur le TEOM-FDMS avec les masses de référence mesurées par la méthode gravimétrique sur le filtre externe.

Au regard de l'ensemble des éléments précités, cette méthode a 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.

En 2015, le LCSQA-LNE a miniaturisé le système portable développé en 2014 et testé au laboratoire et dans des stations de mesure d'AIRPARIF. Cette miniaturisation a conduit à le rendre plus léger et donc plus facilement transportable, et plus autonome (pas de besoins en électricité). Sa caractérisation a été effectuée en déterminant sa répétabilité et sa reproductibilité grâce à la méthode gravimétrique, et de par son couplage avec le TEOM-FDMS du LNE. Ceci a été réalisé pour les deux gammes de génération associées respectivement à la génération de masses particulières de l'ordre du « mg » et de la centaine de « µg » sur 36 min de prélèvement.

Les masses de référence et les incertitudes associées obtenues grâce à l'application de la norme ISO 5725-2, sont égales à $30 \pm 10 \mu\text{g}$, $57 \pm 13 \mu\text{g}$ et $91 \pm 15 \mu\text{g}$ pour la gamme « µg » et $1145 \pm 48 \mu\text{g}$; $2304 \pm 101 \mu\text{g}$ et $3456 \pm 83 \mu\text{g}$ pour la gamme « mg » 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 inférieurs à 16 % pour la gamme du « µg » et inférieurs à 2,5% pour la gamme du « mg ». Les plus importants écarts-types relatifs obtenus pour la gamme du « µg » sont liés à la réduction de la masse particulaire produite pour cette gamme.

A l'issue de cette caractérisation, le couplage du générateur avec le TEOM-FDMS du LNE a permis une comparaison globale entre les masses de référence et les masses moyennes lues obtenues pour les mesures du TEOM-FDMS pour les mêmes temps de prélèvement. L'écart global obtenu entre les masses de référence moyennes et les masses lues sur le TEOM-FDMS est inférieur à 25 % pour la gamme du « µg » et inférieur à 4 % pour la gamme du « mg ». Afin de comprendre l'origine de l'écart important pour la gamme du « µg », déjà identifié en 2014, des essais d'efficacité de filtration ont été menés. Ces résultats montrent une efficacité de collecte relativement faible pour le filtre du TEOM-FDMS. Toutefois, l'influence de cette efficacité sur la masse totale collectée étant négligeable, cette hypothèse ne pouvait pas être retenue et un test de fuite a permis de mettre en avant la présence de fuites au niveau de la vanne 3 voies du FDMS. Celle-ci étant soumise à une utilisation intensive, le maintien de son étanchéité est un point critique susceptible d'expliquer la sous-estimation des mesures obtenue en 2014 et en 2015 dans la gamme du « µg ».

9. PERSPECTIVES

En 2016, en aval de cette 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.

De plus, ce générateur miniaturisé a également été développé dans l'objectif d'appliquer la procédure à l'étalonnage des jauges bêta, ce qui permettra de le rendre versatile.

10. LISTE DES ANNEXES

Annexes	Titres
1	Efficacité de filtration des éléments filtrants
2	Test de fuite à l'hélium

ANNEXES

1-Efficacité de filtration des éléments filtrants.

L'efficacité de filtration est définie par :

$$E = \frac{C_{amont} - C_{aval}}{C_{amont}}$$

Avec E, l'efficacité de collecte, C_{amont} , la concentration de particules en amont du filtre et C_{aval} la concentration en aval. Ce paramètre permet de quantifier la fraction de particules qui ne sera pas retenue par le filtre. Cette valeur peut être exprimée de manière globale pour un aérosol donné ou par classe de taille.

Outre les propriétés structurales du medium, ici identiques (Cf. tableau 6), l'efficacité de filtration d'un medium fibreux est due aux mécanismes physiques de déplacement des particules dans un fluide.

Tableau 6 : Propriétés du medium utilisé dans le TEOM-FDMS

Caractéristique	Emfab Filters ©
Composition du medium	Borosilicate microfibers reinforced with woven glass cloth and bonded with PTFE
Débit pour une pression différentielle de 0,7 bar (10 PSI)	68 L/min/cm ²
Efficacité de filtration ¹	99,90%

De manière grossière, il est possible de diviser les particules en deux parties, les grosses particules qui auront un déplacement gouverné par leur force de traînée dans le fluide et leur inertie et les petites particules pour lesquelles c'est la diffusion brownienne qui sera le mécanisme dominant.

L'inertie augmentant avec la vitesse du fluide, plus la vitesse de filtration sera importante, plus le filtre sera efficace vis-à-vis de grosses particules. Inversement pour les particules les plus fines, l'efficacité sera plus importante à basse vitesse.

Il n'est pas important d'insister sur la physique de la filtration, toutefois, les conditions de filtration en jeu dans le TEOM-FDMS et le porte filtre externe sont différentes (Cf. tableau 7). Se pose alors la question de la représentativité des comparaisons effectuées dans ce rapport.

¹ D'après ASTM D 2986-95A (0,3 µm (DOP) à 32 L/min pour un medium de 100 cm²)

Tableau 7 : Conditions de filtration pour les filtres du TEOM-FDMS et le filtre utilisé comme référence à 3 L/mn

	Diamètre [mm]	Surface [m ²]	Vitesse de filtration [m/s]
TEOM FDMS	15	$7,1 \times 10^{-4}$	0,070
Porte filtre externe ($D_{\text{ext}} = 47 \text{ mm}$, $D_{\text{filt}} = 36 \text{ mm}$)	36	$4,0 \times 10^{-3}$	0,012

Pour évaluer l'influence de cette efficacité de filtration, la démarche adoptée est dans un premier temps de mesurer l'évolution d'efficacité des filtres en fonction du temps, puis de déterminer l'efficacité de filtration par diamètre de particule. Sur la base de ces résultats empiriques, l'influence de la perméabilité des filtres sur les masses déposées sera calculée de manière numérique (selon une méthode « classe par classe »).

Matériel et méthode

Evolution de l'efficacité globale au cours du temps

La mesure de l'évolution d'efficacité globale au cours du temps a été effectuée à partir du banc représenté à la figure 5. Ce banc se compose du système de génération développé pour l'étalonnage des microbalances TEOM-FDMS, d'un porte filtre contenant un medium filtrant ou de la microbalance TEOM-FDMS et, assurant respectivement la mesure et le maintien du débit de fonctionnement (3 L/min), d'un système de régulation de débit Bronkhorst et d'un compteur de particules (CNC) TSI 3775, chacun de ces élément fixant un débit de 1,5 L/min afin d'assurer la représentativité de la mesure.

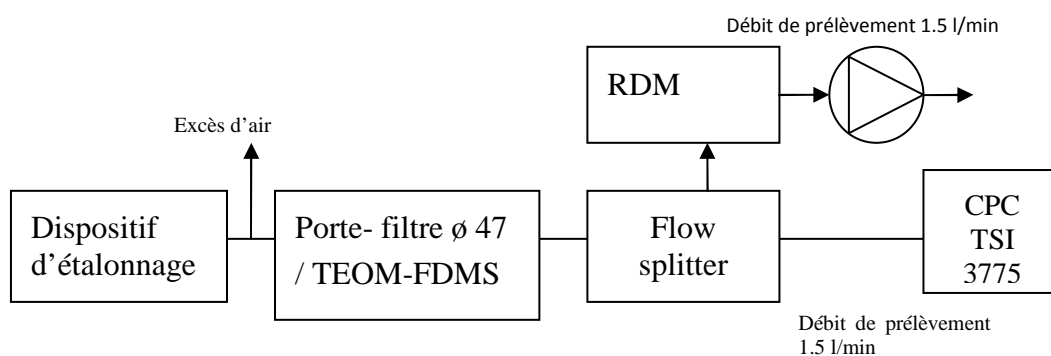


Figure 5 : Dispositif de mesure de l'évolution d'efficacité de filtration globale du filtre TEOM et du filtre de référence

La mesure de concentration de particules a été prolongée jusqu'à obtenir une concentration quasi nulle en aval du filtre, signe de son colmatage.

Efficacité par gamme de taille

Le dispositif mis en place pour la mesure d'efficacité par gamme de taille, représenté à la figure 6, se compose de la même manière du dispositif d'étalonnage avec une solution de 4 g/L (les résultats sont ici indépendants de l'aérosol produit). Les particules produites sont ensuite sélectionnées par gamme de taille par un DMA TSI 3080, puis neutralisées afin d'éviter de fausser les mesures par la présence de charges résiduelles. Par la suite, une architecture à double conduite permet de mesurer la concentration amont et aval par simple changement de conduite. Dans l'une des conduites, le porte filtre se trouve sans medium, cela constitue la mesure amont. Dans l'autre il contient un medium, c'est la mesure avale. Cela permet de s'affranchir de l'influence de la géométrie du banc et des portes filtres. Une boucle de recirculation permet ici de maintenir le débit à 3 L/mn en permettant au CNC de prélever un débit de 1,5 L/min.

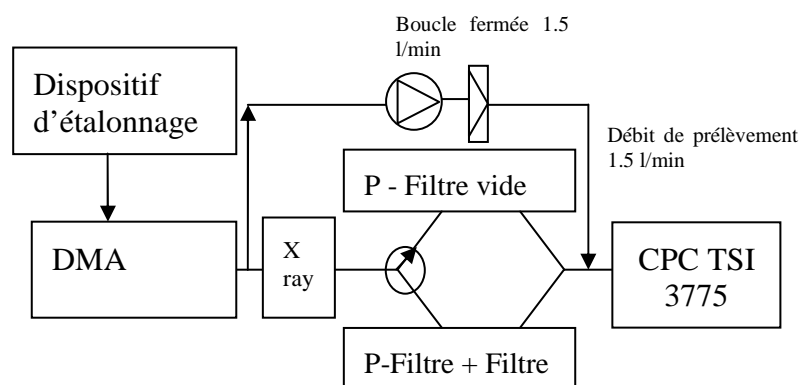


Figure 6 : Banc d'essai utilisé pour la mesure de l'efficacité de filtration par classe de diamètre

Les mesures ont été répétées deux fois afin de s'assurer de leur fiabilité.

Résultats obtenus

Evolution de l'efficacité globale au cours du temps

Les figures 7A,B représentent les concentrations mesurées après le filtre pour des solutions de respectivement 0,1 et 4 g/L en fonction du temps. Elles présentent une décroissance exponentielle caractéristique de l'évolution d'efficacité d'un medium fibreux. Les courbes présentant les résultats acquis pour le TEOM-FDMS montrent l'effet de la vanne du FDMS tandis que le prélèvement sur filtre présente une allure régulière. Plusieurs points sont à noter :

- Les concentrations avales sont très différentes pour les deux concentrations de solution utilisées, ce qui confirme le comportement de filtration différent vis-à-vis de ces particules.
- Dans les deux cas, les concentrations relevées en aval du filtre sont très différentes entre le filtre du TEOM-FDMS et le porte filtre de référence. Cela confirme la nécessité de mesurer l'impact du processus de filtration sur les valeurs de concentration massiques mesurées.
- Enfin, on note que durant les 36 min que dure le processus d'étalonnage, l'efficacité de filtration n'atteint jamais 100%.

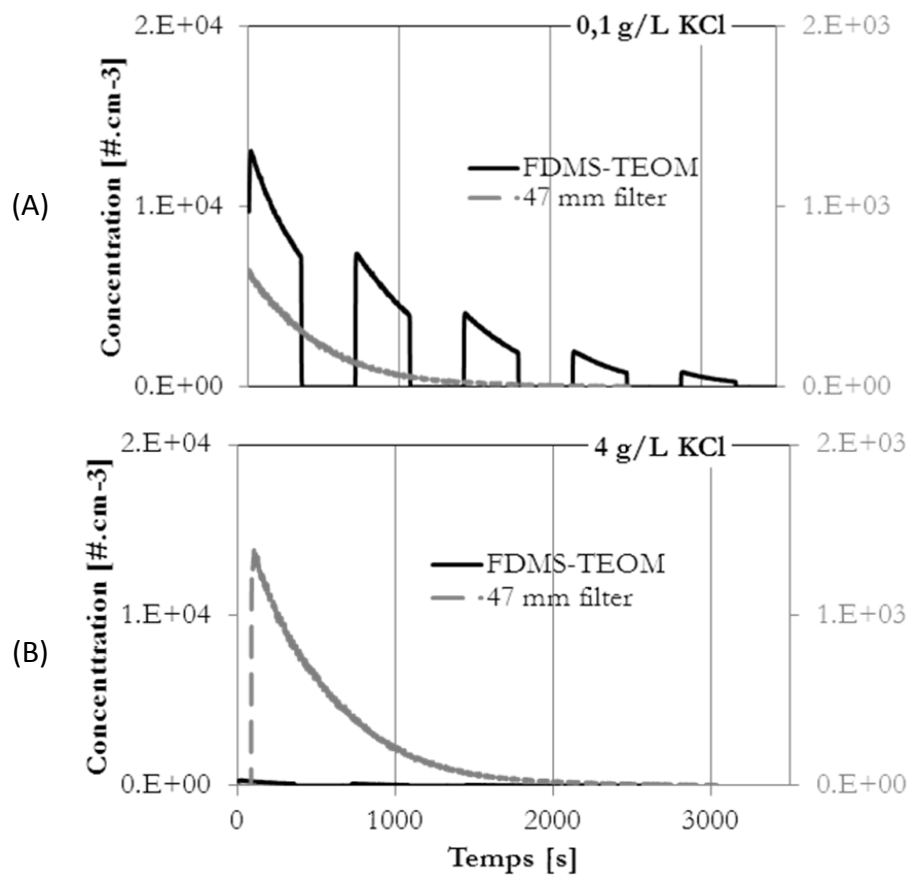


Figure 7 : Evolution de la concentration en particules mesurée après le filtre de prélèvement du TEOM-FDMS et du porte filtre externe en fonction du temps pour une concentration de (A) 0,1 g/L et (B) 4 g/L

Ces résultats confirment l'intérêt des mesures d'efficacité par classe de diamètre présentées dans la partie suivante. L'impact des particules sur la masse déposée variant avec le cube de leur diamètre, seule une caractérisation complète permettra une analyse métrologique satisfaisante.

Efficacité par gamme de taille

Les figures 8A,B représentent l'efficacité de filtration en fonction du diamètre des particules, respectivement pour le porte filtre de référence et pour le filtre du TEOM-FDMS. Ces résultats ont été acquis pour un débit de filtration de 3 L/min, identique à celui présent en condition réelle d'utilisation du TEOM-FDMS. Ces mesures ont été réalisées pour des filtres neufs, présentant donc une efficacité minimale afin de se trouver dans le cas de figure le plus défavorable pour la mesure de masse.

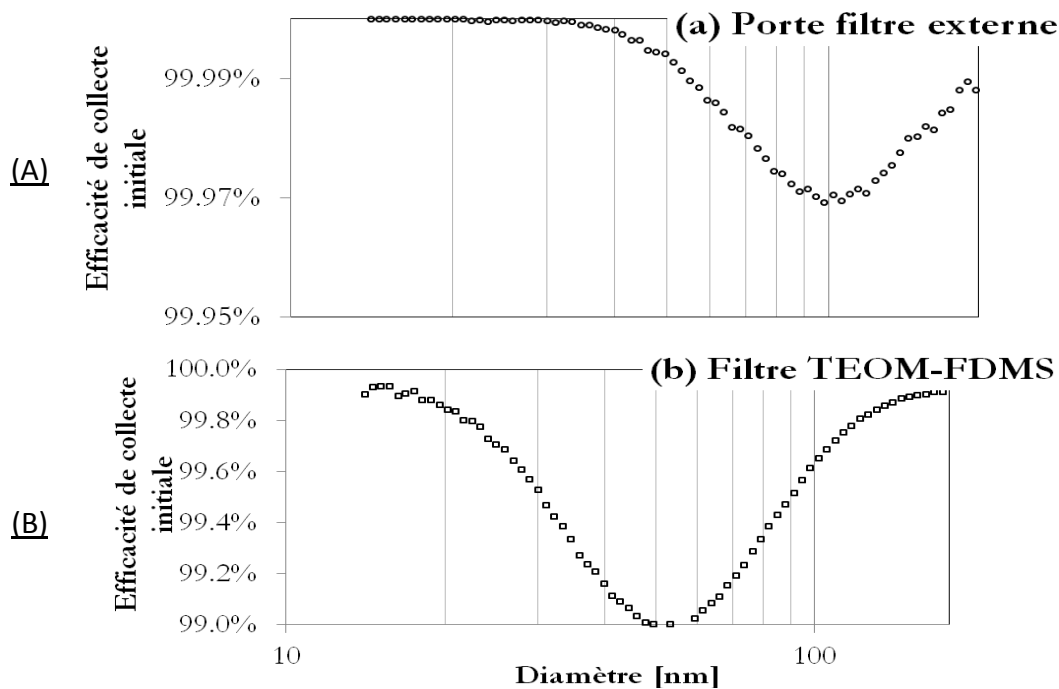


Figure 8 : Efficacité de filtration initiale par diamètre de particules pour (A) le filtre de prélèvement externe et (B) le filtre du TEOM-FDMS

On y retrouve la forme typique aux mediums fibreux avec un MPPS (Most Penetrating Particle Size) qui sépare les régimes de filtration inertiels et diffusionnels.

On peut noter plusieurs éléments pouvant influencer la mesure de masse déposée :

- dans un premier temps, on peut noter que le minimum d'efficacité se situe à 99,97 % pour le filtre externe alors qu'il n'est que de 99% pour le filtre TEOM-FDMS,
- les diamètres de particules présentant l'efficacité la plus faible sont également différents dans les deux filtres. Ils se trouvent à 50 nm pour le filtre du TEOM-FDMS et à 100 nm pour le filtre utilisé comme référence.

Ces deux constats peuvent engendrer des écarts de mesures sur les masses relevées.

Interprétation

Pour estimer la masse de particules perdues, la démarche qui a été adoptée est la suivante :

- à partir des données SMPS (en classe de taille et de concentration en nombre) et des valeurs de concentration massique mesurées par prélèvement sur filtre, une masse volumique effective est calculée,
- les répartitions massiques de particules en aval du filtre sont calculées à partir de cette masse volumique effective (Cf. figure 9A,B),
- la somme des classes donne ainsi la masse perdue.

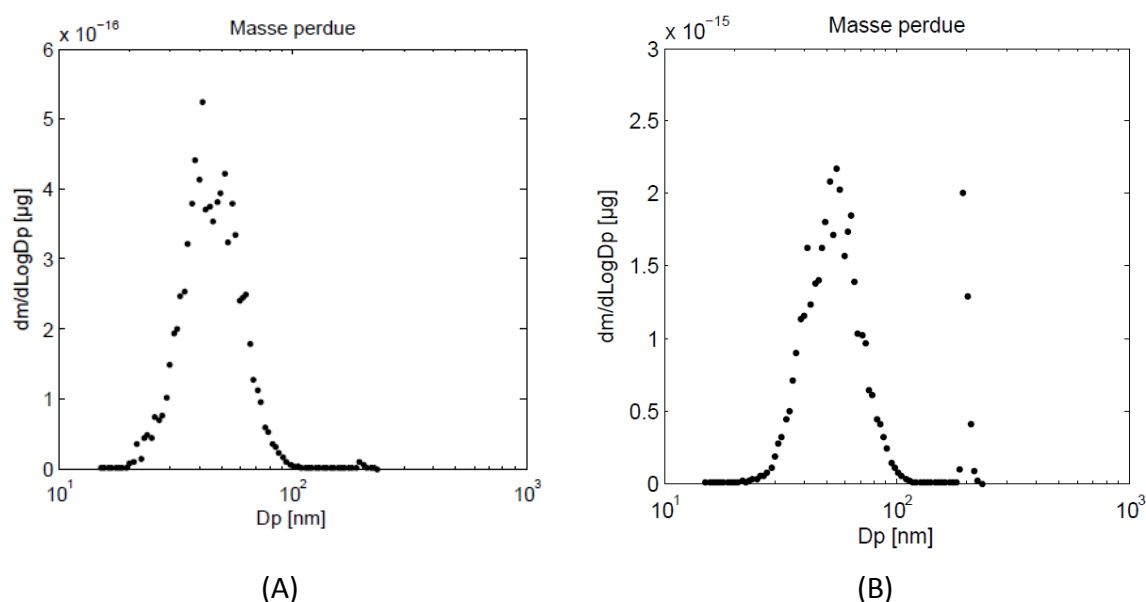


Figure 9 : Répartitions massiques des particules traversant le filtre du TEOM-FDMS calculées à partir de la masse volumique effective des particules (A) pour le filtre du porte filtre externe, (B) pour le filtre du TEOM-FDMS.

Les résultats montrent une influence infime de la fraction de particules traversant le filtre. Les valeurs sont présentées dans le tableau 8.

Tableau 8: fraction de masse perdue calculée à partir de l'efficacité initiale de filtration

	Filtre TEOM-FDMS		Filtre de référence (porte filtre externe)	
	0,1 g/L	4 g/L	0,1 g/L	4 g/L
Masse perdue [%]	$1,7 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-6}$

Comme mentionné précédemment, les écarts d'efficacité mesurés seraient susceptibles d'introduire un biais. Toutefois, après avoir quantifié ce dernier, il s'avère négligeable au vu du processus de mesure.

2-Test de fuite à l'hélium

Les mesures d'efficacité du filtre nous permettent donc d'éliminer l'efficacité du prélèvement sur filtre comme source de l'écart mesuré entre les masses prélevées sur le filtre externe et les masses mesurées par le TEOM-FDMS.

Avant toute chose, la conservation des débits a été vérifiée en utilisant un débitmètre TSI 4100. Un écart de 20% a été observé entre l'amont et l'aval du TEOM-FDMS. Un test de fuite a alors été réalisé par détection d'hélium. La démarche consiste en l'injection d'hélium dans le TEOM-FDMS. La présence d'hélium a été mesurée à différents points (représentés par T1, T2 et T3 sur la figure 10).

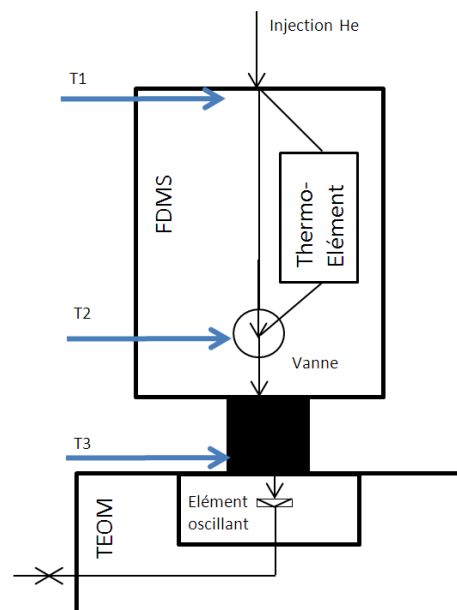


Figure 10 : Schéma du TEOM-FDMS, les flèches bleues représentent les points de mesure de fuite

Les résultats montrent des fuites non négligeables au niveau de la vanne 3 voies du FDMS. De plus, nous avons observé une dégradation du joint d'étanchéité à ce niveau. Ce constat est cohérent avec les différences entre les masses de référence et les masses mesurées sur le TEOM-FDMS pendant l'étude 2014.



direction et secrétariat du LCSQA

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