

## DEVELOPPEMENT D'UN GENERATEUR D'AEROSOL DE REFERENCE PORTABLE (GARP) POUR LES MESURES DE CONCENTRATIONS MASSIQUES PARTICULAIRES.

F. Gaie-Levrel<sup>1\*</sup>, S. Bourrous<sup>1,§</sup>, L. Bregonzio-Rozier<sup>1</sup>, T. Macé<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), Pôle Chimie/Biologie, Département métrologie des gaz et des aérosols, 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France

<sup>§</sup> Adresse actuelle : Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), PSN-RES, SCA, Gif-sur-Yvette, 91192, France

\*francois.gaie-levrel@lne.fr

### ABSTRACT

The TEOM-FDMS (Tapered Element Oscillating Microbalance with Filter Dynamics Measurement Systems) is a common measuring instrument employed by the French air quality monitoring network. This instrument is currently calibrated with calibration weights traceable to SI but having values and masses differences between each of them which are not representative of real atmospheric particle mass measurements. Moreover, these calibration weights do not allow detecting any technical problem of the TEOM-FDMS sampling system upstream the mass measurement and of the intrinsic TEOM-FDMS filtration system. In this way, a calibration method was developed using a portable reference aerosol generator (PRAG) producing known and stable particle mass concentrations over time. In this paper, we present the characterization of the PRAG system in terms of reference range of particle masses, its coupling with TEOM-FDMS and the global comparison between the defined reference range of particle masses and the measured masses obtained with each TEOM-FDMS implicated in this study.

### RESUME

Le TEOM-FDMS (Tapered Element Oscillating Microbalance with Filter Dynamics Measurement Systems) est un instrument de mesure très répandu au sein du réseau national de surveillance de la qualité de l'air. À l'heure actuelle, cet appareil est étalonné à l'aide de masses étalons raccordées au SI mais dont les valeurs et les différences de masse ne sont pas représentatives des masses particulaires atmosphériques prélevées. De plus, l'utilisation de ces masses étalons 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 au TEOM-FDMS. Par conséquent, une nouvelle méthode d'étalonnage pour les TEOM-FDMS a été développée de par la mise en place d'un système portable de génération de particules ayant des concentrations massiques connues et stables dans le temps. Cet article présente la caractérisation de ce générateur portable en termes de gamme de masses de référence, son couplage à un TEOM-FDMS et la comparaison globale entre les masses particulaires de référence définies et les masses moyennes lues sur le TEOM-FDMS impliqué dans cette étude.

Mots-clés: Générateur, Particule, Aérosol, Concentration massique, Masse particulaire, étalonnage, TEOM-FDMS.

Keywords: Generator, Particle, Aerosol, Mass concentration, Particulate mass, Calibration, TEOM-FDMS

### INTRODUCTION

Le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air) est le laboratoire d'expertise et de référence au service du Ministère chargé de l'écologie et des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'air ambiant. Il apporte au Ministère et à l'ensemble du réseau de surveillance, l'appui nécessaire pour les aspects stratégiques, techniques et scientifiques dans la définition et la mise en œuvre de la politique de surveillance de la qualité de l'air. Les 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-FDMS (Tapered Element Oscillating Microbalance with Filter Dynamics Measurement Systems), constitué d'une microbalance à variation de fréquence.

À l'heure actuelle, ces instruments sont étalonnés à l'aide de masses étalons raccordées au Système international d'unités (SI). Ces dernières, ayant des valeurs de l'ordre de 80 mg à 100 mg, permettent de vérifier la constante d'étalonnage de la microbalance. Le contrôle de sa linéarité est effectué grâce à trois masses étalons ayant des différences de masse de l'ordre de 10 mg. En considérant un débit volumique du TEOM-FDMS de 3 L.min<sup>-1</sup>, la valeur limite pour les particules PM<sub>10</sub> (particules en suspension ayant des diamètres inférieurs à 10 µm) (50 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne journalière) représente une masse particulaire d'environ 2 µg sur 15 min de prélèvement. Les masses étalons et leur différence de masse ne sont donc pas représentatives des masses particulaires atmosphériques prélevées sur un quart d'heure. De plus, l'utilisation de ces masses étalons permet de vérifier le système de microbalance sans prendre en compte le système de prélèvement en amont de la mesure de la masse et du système de filtration intrinsèque à la microbalance pour lesquels un éventuel dysfonctionnement ne peut être diagnostiqué.

Ainsi, l'objectif de cette étude était de développer une méthode d'étalonnage des appareils de mesure de concentrations massiques particulières dans l'air ambiant, tels que les TEOM-FDMS, pour des masses inférieures à celles des masses étalons et pour être réalisable dans des conditions proches de leur fonctionnement normal, c'est à dire avec la prise en compte de l'ensemble de leur système de prélèvement. De plus, cette méthode doit tenir compte des spécificités des AASQA, puisqu'elle doit être facilement mise en œuvre au sein de leurs stations de mesure pour l'étalonnage de leurs TEOM-FDMS. Cette méthode d'étalonnage a donc été développée en tenant compte des contraintes suivantes :

- (1) Générer et prélever des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps, d'une part sur le filtre du TEOM-FDMS en passant par le système de prélèvement (hors tête de prélèvement), et d'autre part sur un filtre externe ;
- (2) Comparer les masses mesurées par le TEOM-FDMS avec les masses de référence déterminées par la méthode gravimétrique sur le filtre externe.

Cet article présente la description du système portable de génération impliqué et sa caractérisation en termes de gamme de masses de référence. La validation métrologique de ce système d'étalonnage en termes de répétabilité et reproductibilité et son couplage au TEOM-FDMS sont également présentés.

## 1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 1.1. Le Générateur d'Aérosol de Référence Portable (GARP)

Le système portable de génération est constitué de trois principales parties: (1) – un système d'air comprimé embarqué, (2) – un générateur du type nébuliseur (modèle 3076, TSI) afin de générer un aérosol polydispersé à partir de la nébulisation d'une solution de KCl, (3) – un sécheur par diffusion (modèle 3062, TSI). En aval, une vanne 4 voies permet ainsi le couplage du système de génération au TEOM-FDMS. Ce dispositif portable et autonome est appelé GARP – Générateur d'Aérosol de Référence Portable (Figures 1A, B).

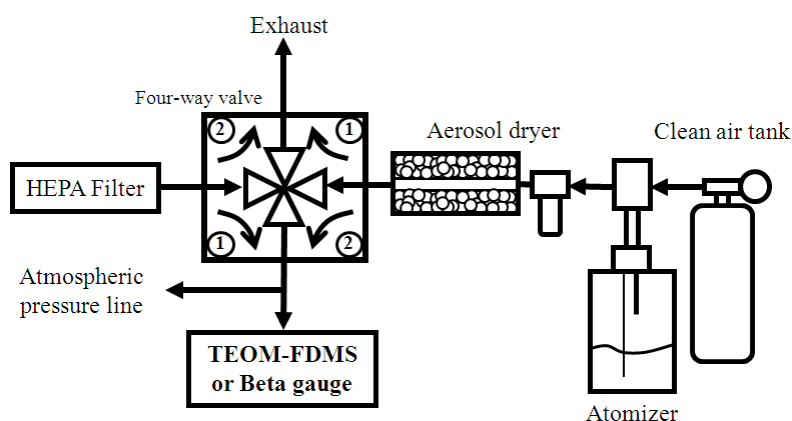


Figure 1. (A) – Schéma et (B) – photo du générateur d'aérosol de référence portable

### 1.2. Caractérisation des aérosols générés

Afin de caractériser en termes de distributions granulométriques en nombre et en masse les aérosols générés par la nébulisation de solutions de KCl à 0,1 et 4 g.L<sup>-1</sup>, un SMPS (analyseur différentiel de mobilité électrique modèle 3080, TSI couplé à un compteur de noyaux de condensation, modèle 3775, TSI) a été couplé au GARP de la même manière qu'un TEOM-FDMS.

### 1.3. Caractérisation des masses particulières de référence par méthode gravimétrique et des efficacités de filtration

La caractérisation gravimétrique du GARP a été effectuée à l'aide d'un porte filtre externe couplé à la vanne 4 voies à l'instar du TEOM-FDMS. Les pesées des filtres ont été effectuées avec une balance de précision en utilisant la méthode de double pesée afin de déterminer la masse particulaire associée à un temps de génération. Des filtres de 47 mm (filtres Pallflex®, type Emfab™ TX40HI20-WW) ont été utilisés pour ce faire. Des temps de prélèvement de 12, 24 et 36 min ont été choisis en accord avec le cycle de mesure de 12min d'un TEOM-FDMS en considérant un temps de rotation de 6 min de la vanne trois voies du FDMS.

Afin d'obtenir une caractérisation globale, 27 expériences ont été effectuées pour chaque temps de prélèvement pendant 9 jours répartis sur trois semaines. Les écarts types de répétabilité et de reproductibilité associés ont été calculés en accord avec la norme ISO 5725-2.

Les filtres utilisés pour la méthode gravimétrique et les mesures TEOM-FDMS possèdent cependant des tailles différentes conduisant alors à des vitesses de filtration différentes nécessitant la caractérisation de leurs efficacités spectrales. Ceci a été réalisé de par l'utilisation d'un compteur de particules (CPC) en mesurant successivement la pénétration particulaire au travers d'un porte filtre vide et au travers du media filtrant pour des tailles de particules sélectionnées en amont grâce à un analyseur différentiel de mobilité électrique (DMA) équipé d'une source de neutralisation à rayons X.

## 2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 2.1. Caractérisations de l'aérosol généré et des efficacités de filtration

Les distributions granulométriques moyennes associées aux aérosols générés à partir des solutions de KCl à 0,1 et 4 g.L<sup>-1</sup> sont caractérisées par des concentrations massiques de  $1 \times 10^3 \pm 0,03 \times 10^3 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $3 \times 10^4 \pm 0,08 \times 10^4 \mu\text{g.m}^{-3}$  respectivement et par des diamètres médians, moyens et modaux de [100 ± 1 nm, 117 ± 1 nm, 98 ± 3 nm] et [228 ± 3 nm 246 ± 3 nm et 243 ± 6 nm] respectivement.

Les résultats associés aux mesures d'efficacité de filtration mettent en avant une efficacité de 99 % pour le filtre TEOM-FDMS pour une taille particulaire (MPPS) de 50 nm tandis que le MPPS pour le filtre de référence externe de 47 mm est de 100 nm pour une efficacité de 99,97%. Afin de vérifier si cela conduit à une différence en termes de masse de particules prélevées, les pertes de masse ont été déterminées en utilisant la densité effective particulaire calculée à partir des mesures gravimétriques et des distributions granulométriques. Les pertes de masse calculées pour les aérosols générés à partir des solutions de KCl à 0,1 et 4 g.L<sup>-1</sup> sont respectivement de  $1,0 \times 10^{-5} \%$  et  $1,1 \times 10^{-6} \%$  pour le filtre de référence externe de 47mm et respectivement de  $1,7 \times 10^{-5} \%$  et  $2,4 \times 10^{-6} \%$  pour le filtre TEOM-FDMS. Ceci confirme que la différence d'efficacité de filtration entre les deux filtres implique des pertes de masse particulaire négligeables pendant le processus de filtration initial.

### 2.2. Masses particulaires de référence et reproductibilité globale du GARP

Le tableau 1 présente les masses particulaires de référence obtenues pour 27 expériences réalisées pour chaque temps de prélèvement de 12, 24 et 36 min pendant 9 jours répartis sur trois semaines pour les solutions de KCl à 0,1 et 4 g.L<sup>-1</sup>. Les écarts types de répétabilité et de reproductibilité relatifs se situent respectivement entre 1,0% et 12,1% et entre 1,2% et 15,7%.

Tableau 1. Masses particulaires de référence associées à la génération d'aérosols de KCl à 0,1 et 4 g.L<sup>-1</sup> pour les temps de prélèvement de 12, 24 et 36 min. Les écart-types de répétabilité et de reproductibilité (k=1) ont été calculés en accord avec la norme ISO 5725-2.

		Masse de référence (µg)	Ecart-type de répétabilité		Ecart-type de reproductibilité	
			Absolu (µg)	Relatif (%)	Absolu (µg)	Relatif (%)
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 %
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 %

D'un point de vue global, cette caractérisation permet de déterminer la reproductibilité globale du GARP. Concernant les tests réalisés avec la solution à 0,1 g.L<sup>-1</sup>, les écarts relatifs de répétabilité et de reproductibilité globaux sont compris entre 6,8 et 15,7% pour les masses de référence et entre 1,0 et 2,2% pour la solution à 4 g.L<sup>-1</sup>. Cette caractérisation permet alors de déterminer un domaine de masse de référence pour les trois temps de prélèvement, à savoir respectivement  $30 \pm 10 \mu\text{g}$ ;  $57 \pm 13 \mu\text{g}$  et  $91 \pm 15 \mu\text{g}$  à 12, 24 et 36 minutes pour la solution à 0,1 g.L<sup>-1</sup> et  $1145 \pm 48 \mu\text{g}$ ;  $2304 \pm 101 \mu\text{g}$  et  $3456 \pm 83 \mu\text{g}$  à 12, 24 et 36 minutes pour la solution à 4 g.L<sup>-1</sup>. Ces valeurs correspondent à la masse particulaire moyenne pour un temps de prélèvement donné, tandis que les incertitudes associées correspondent à deux fois l'écart-type de reproductibilité (k = 2) calculé en accord avec la norme ISO 5725-2.

### 2.3. Couplage du GARP avec le TEOM-FDMS

Les figures 2 A, B présentent une comparaison entre les masses moyennes lues sur le TEOM-FDMS avec les masses de référence définies précédemment et correspondant aux zones de référence grises pour les solutions à 0,1 g.L<sup>-1</sup> (Figure 2A) et à 4 g.L<sup>-1</sup> (Figure 2B). Les masses moyennes lues sur le TEOM-FDMS et les incertitudes associées ont été obtenues à partir de 27 expériences effectuées pour chaque temps de prélèvement sur 9 jours pendant trois semaines. Les masses lues sur le TEOM-FDMS ont été multipliées par un facteur 2 en raison du fonctionnement intrinsèque d'un TEOM-FDMS (6 min sur la base et 6 minutes sur la référence).

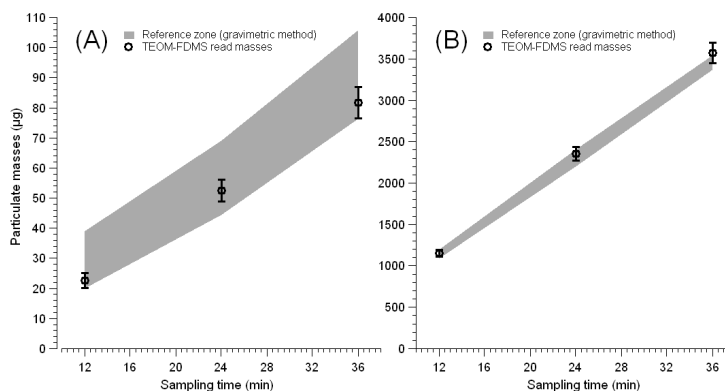


Figure 2. Comparaisons entre les masses lues sur le TEOM-FDMS et les masses de référence déterminées par méthode gravimétrique (zone grise) pour la solution à (A) – 0,1 g.L<sup>-1</sup>, et (B) – 4 g.L<sup>-1</sup>.

Les écarts relatifs entre les masses de référence et les masses lues sur le TEOM-FDMS sont inférieurs à 24 % pour un temps de prélèvement de 12 min et inférieurs à 10 % pour les temps de prélèvement de 24 et 36 min concernant une solution à 0,1 g.L<sup>-1</sup> et inférieurs à 3,5% pour une solution à 4 g.L<sup>-1</sup>. En tenant compte des incertitudes élargies pour les masses de référence (zone de référence grise) et des incertitudes associées aux masses lues sur le TEOM-FDMS, un recouvrement des mesures TEOM-FDMS avec la zone de référence a été obtenu pour chaque temps de prélèvement, conduisant alors à la validation des mesures. Dans le cas d'un non-recouvrement avec la zone de référence, des investigations techniques auraient dû être menées afin d'expliquer ce phénomène probablement causé par une contrainte technique par exemple.

### 3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ces travaux ont ainsi permis de développer et valider un générateur d'aérosol de référence portable (GARP) pour l'étalonnage d'analyseur de concentrations massiques particulaires à l'instar des TEOM-FDMS. Des gammes de masses particulaires de référence ont été déterminées grâce à des mesures réalisées sur 27 expériences effectuées pour différents temps de prélèvement pendant 9 jours sur trois semaines pour la nébulisation de deux solutions de KCl à 0,1 et 4 g.L<sup>-1</sup>. En aval de cette caractérisation, le générateur portable a été couplé à un TEOM-FDMS pour 27 expériences effectuées pour chaque temps de prélèvement de 12, 24 et 36 min sur 9 jours pendant trois semaines afin d'obtenir des masses moyennes lues sur le TEOM-FDMS et les écart-types de reproductibilité associée pour les deux solutions de KCl. Une comparaison globale entre les masses de référence définie et ces masses lues sur le TEOM-FDMS a été effectuée, permettant ainsi la validation des mesures TEOM-FDMS.

Le GARP étant actuellement en cours de tests au sein de 7 Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), un retour d'expérience sera également présentée lors du CFA 2018 concernant l'application sur le terrain du GARP pour l'étalonnage de TEOMS-FDMS mais également de jauges radiométriques. Une autre perspective concerne le développement d'un système similaire pour l'étalonnage des mesures associées aux fractions volatiles particulaires.

### 4. REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu par le Ministère Français de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie en lien avec le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).