MÉTROLOGIE AVANCÉE DES AÉROSOLS POUR LA SCIENCE DE L'ATMOSPHÈRE ET LA QUALITÉ DE L'AIR

B. Beckhoff *pour le compte du consortium du projet EMPIR AEROMET II*

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Abbestr. 2-12, 10587 Berlin, Allemagne
Courriel de l'orateur: Burkhard.Beckhoff@PTB.de ; site internet: www.aerometprojectii.com

TITLE

Métrologie avancée des aérosols pour la science de l'atmosphère et la qualité de l'air - Advanced aerosol metrology for atmospheric science and air quality

RESUME

La pollution de l'air est un problème environnemental et social; les polluants atmosphériques proviennent à la fois de sources anthropogéniques et naturelles et suscitent des préoccupations en termes de santé et de changement climatique. La métrologie précise des aérosols, c'est-à-dire la quantification dimensionnelle et chimique, est une condition préalable à l'application des réglementations, à la protection de la santé humaine et au soutien de la recherche sur le changement climatique et les processus atmosphériques. Cependant, la pollution de l'air est un défi métrologique complexe qui manque actuellement de mesures traçables des aérosols dans l'environnement. Pour y remédier, le projet AEROMET II apporte des améliorations méthodologiques, ainsi que des guides d'étalonnage des matériaux de référence, pour l'étalonnage des spectromètres granulométriques, pour l'étalonnage es instruments de surveillance du pollen et pour la caractérisation chimique des aérosols ambiants. Les étapes du projet seront validées à l'aide de campagnes sur le terrain, en parallèle avec la qualification d'instruments portables et d'algorithmes de compensation applicables à la mesure des concentrations ambiantes de particules d'aérosols dans des conditions environnementales variables. Enfin, le projet AEROMET II répond également aux défis actuels concernant les instruments aérosols utilisés par des non-experts.

ABSTRACT

Air pollution is an environmental and social issue; air pollutants come from both anthropogenic and natural sources and give rise to health and climate change concerns. Accurate aerosol metrology i.e. dimensional quantification and chemical analysis, is a prerequisite for enforcing regulations, protecting human health, and supporting research on climate change and atmospheric processes. However, air pollution is a complex metrology challenge that currently lacks traceable measurement and characterisation of aerosols in the environment. To address this, this project will provide methodological improvements, including calibration guides reference materials, for the calibration of particle size spectrometers, pollen monitoring instruments and the chemical characterisation of ambient aerosols. The project will validate its developments using field campaigns and will support this with the development of portable instruments and software applicable for the measurement of ambient aerosol particle concentrations under variable environmental conditions. Finally, the project AEROMET II also responds to current challenges regarding aerosol instruments used by non-experts.

MOTS-CLÉS: métrologie des aérosols, étalonnage des spectromètres granulométriques, analyse chimique traçable
KEYWORDS: aerosol metrology, calibration of particle size spectrometers, traceable chemical analysis.

1. NÉCESSITÉS D'UNE MÉTROLOGIE AVANCÉE DES AÉROSOLS

Pour que les organismes de réglementation, les réseaux de qualité de l'air et les fabricants d'instruments de mesures des composés atmosphériques particulaires puissent donner le meilleur d'eux-mêmes, ils ont tous besoin de données précises et fiables pour la surveillance de la qualité de l'air. Il y a actuellement un manque d'étalons traçables et de procédures d'étalonnage harmonisées pour mesurer les aérosols anthropogéniques et naturels. L'amélioration de l'équivalence entre la concentration massique de particules obtenues par la méthode gravimétrique avec celles de compteurs de particules (OPC – Optical Particle Counter) ou de spectromètre aérodynamique de la taille des particules (APS – Aerodynamic Particle Sizer) est nécessaire, en particulier dans les cas de la directive européenne sur la qualité de l'air 2008/50/CE, annexe VI et CEN EN 12341. Il est également important de comprendre la déviation des chargeurs non radioactifs par rapport aux chargeurs radioactifs. En particulier pour l'application de chargeurs dans des mesures traçables des distributions granulométriques à l'aide de spectromètres de mobilité électrique (SMPS - Scanning Mobility Particle Analyzer), tels que ceux utilisés dans l'infrastructure de recherche européenne Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure (ACTRIS). Enfin, la quantification des concentrations massiques d'éléments dans les aérosols fait partie des règlements de l'UE et s'avère nécessaire pour comprendre les origines, le comportement, le devenir environnemental et les impacts de la pollution de l'air ambiant par les particules. Cependant, les méthodes actuelles sont questionables en termes de sensibilité et de résolution temporelle et spatiale. Cela peut (en termes de diminution générale des niveaux de pollution atmosphérique en Europe) remettre en question la pratique de surveillance des polluants atmosphériques requis et régle-

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2023-32946 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

mentés. Par conséquent, les réseaux de surveillance de la qualité de l'air doivent être renforcés par des options supplémentaires, telles que des appareils dotés d'une sensibilité de détection élevée et permettant de surveiller la variabilité temporelle et spatiale des sources de pollution atmosphérique. Actuellement, la surveillance du pollen repose sur des méthodes manuelles, qui souffrent d'une mauvaise résolution temporelle, prennent du temps et entraînent donc des coûts de main-d'œuvre élevés. En conséquence, les instituts météorologiques à travers l'Europe prévoient maintenant d'équiper leurs stations de surveillance de moniteurs automatiques de pollen. À ce jour, on sait très peu de choses sur les spécifications de ces moniteurs automatiques. Il est donc urgent d'étudier rigoureusement leurs performances en laboratoire et sur le terrain afin d'établir un cadre métrologique pour ce domaine nouvellement apparu.

2. DES PROGRÈS AU-DELÀ DE L'ÉTAT DE L'ART RÉALISÉS PAR LE PROJET EMPIR AEROMET II

À l'heure actuelle, l'étalonnage d'un OPC pour la mesure de la concentration massique des particules et de leur distribution granulométrique est basé sur des comparaisons empiriques sur le terrain de la gravimétrie des aérosols avec l'OPC à tester. Le projet AEROMET II va au-delà de l'état actuel de la technique en développant une approche traçable et basée sur un banc d'étalonnage en laboratoire pour étalonner les OPC et les APS. Connaître la distribution de la charge particulaire générée par les chargeurs dans un SMPS est crucial pour la précision de la granulométrie des aérosols. Les connaissances sur les propriétés de charge des aérosols et les performances à long terme des nouveaux chargeurs non radioactifs, par exemple basés sur des sources de rayons X ne sont pas suffisantes et ces dispositifs doivent donc être étudiés en amont. Le projet AEROMET II aborde ces deux questions et développe, pour la première fois, des procédures robustes pour tester les performances de charge en aérosols de plusieurs chargeurs à rayons X commercialisables. Les activités sont directement liées à l'élaboration du projet de norme de travail WD19996 « Conditionnement de charge des particules d'aérosol pour la caractérisation des particules et la génération d'aérosols d'étalonnage et d'essai » en une norme ISO au sein de l'ISO TC24/SC4, Groupe de travail 12. Une recherche documentaire approfondie a été effectuée afin de compiler les connaissances scientifiques pertinentes pour les partenaires du projet et les intervenants. Les acteurs industriels ont fourni plusieurs chargeurs s et des expériences comparatives de performance ont été menées, suivies de tests de performance sur une longue durée. Ce travail va au-delà de l'état actuel de la technique en particulier parce que (i) des conditions expérimentales qui n'ont jamais été étudiées auparavant ont été utilisées, et (ii) des fabricants concurrents travaillent conjointement dans le but de fournir des informations publiques sur les principales caractéristiques de performance des chargeurs de rayons X sous la forme d'une norme internationale.

À l'heure actuelle, il n'existe pas de normalisation ou de procédures d'étalonnage disponibles pour les moniteurs automatiques de pollen. Ceci en dépit du fait que ces instruments sont sur le point d'être installés dans des stations météorologiques à travers l'Europe. Le projet AEROMET II va au-delà de l'état de l'art en développant, pour la première fois, des procédures d'étalonnage traçables pour les moniteurs automatiques de pollen en laboratoire. Le projet fournit également une méthode standardisée d'aérosolisation du pollen et une norme de transfert pour la validation des instruments sur le terrain. Pour la première fois, des moniteurs de pollen automatisés ont été étalonnés de manière traçable pour des tailles de particules allant jusque 20 µm. Les moniteurs de pollen automatisés permettent de mesurer les taxons de pollen et sont utilisés sur le terrain depuis 2021.

Les spectromètres à fluorescence X par réflexion totale (TXRF) sont actuellement étalonnés à l'aide d'étalons de référence. L'étalon de référence doit être représentatif de l'échantillon étudié en termes de concentration et de résolution spatiale. Cependant, des écarts significatifs par rapport à un échantillon réel sont souvent observés, ce qui entraîne des incertitudes importantes sur les résultats quantitatifs. Les méthodes actuelles ne fonctionnent pas de manière satisfaisante lorsque la méthode TXRF est appliquée à des échantillons d'impacteurs en cascade, et des procédures normalisées ne sont pas disponibles dans ce cas. Pour cette application spécifique, le projet développe des échantillons de référence traçables en tant que normes quantitatives secondaires. Il s'agit d'une solution innovante qui devrait améliorer l'incertitude ainsi que la comparabilité dans la quantification des éléments régulés dans l'air ambiant par TXRF. Une traçabilité complète aux normes primaires, telles qu'une configuration GIXRF (fluorescence X sous incidence rasante) utilisant un synchrotron, est également étudiée. Des ensembles d'échantillons d'étalonnage de référence prototypes ont été produits et des mesures initiales de caractérisation en laboratoire et en rayonnement synchrotron ont été effectuées. Les techniques de préparation - c'est-à-dire les variantes des méthodes de dépôt basées sur la lithographie telles que les techniques de décollage et de masque de parylène - sont au-delà de l'état de l'art car elles n'ont jamais été appliquées ailleurs jusqu'à présent (par rapport aux techniques de pipetage microlitre fréquemment utilisées) et elles permettent un meilleur contrôle de la géométrie du motif de dépôt latéral et de la quantité de dépôts, ce qui est crucial pour la qualité des échantillons de référence. En particulier, le projet a utilisé la technologie du masque de parylène pour la préparation d'échantillons de référence TXRF pour la première fois. C'est une approche prometteuse, car elle offre une flexibilité dans (i) la sélection des matériaux, (ii) la quantité de dépôt et (iii) la géométrie de dépôt.

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2023-32946 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

Les instruments portables disponibles dans le commerce pour la mesure des concentrations ambiantes de particules d'aérosol sont populaires en raison de leur facilité de manipulation potentielle et de leurs coûts d'acquisition plutôt faibles. Cependant, ils sont associés à des incertitudes moins définies ainsi qu'à des instabilités de signal par rapport à des instruments de laboratoire plus sophistiqués. Le projet entreprend une comparaison des instruments portables disponibles dans le commerce avec des instruments de référence étalonnés dans des conditions de laboratoire. Il s'agit de la première étape de la quantification des effets de diverses conditions environnementales, par exemple une humidité élevée, sur la précision des instruments portables disponibles dans le commerce. Le projet développe également des procédures robustes pour l'utilisation des instruments portables disponibles dans le commerce, qui tiennent compte des effets des conditions environnementales et appliquent les principes de mesure pertinents. Les mesures en ligne en temps réel du carbone noir (BC) avec des instruments optiques portables sont également confrontées à des problèmes de qualité de mesure similaires liés à des directives inappropriées et au manque de méthodes d'étalonnage traçables. Ces instruments BC ne sont actuellement pas une composante obligatoire des stations de surveillance de la qualité de l'air, de sorte que l'étalonnage périodique n'a pas lieu régulièrement. Le projet améliore les connaissances limitées actuelles sur la fiabilité et la précision des mesures du BC dans différents scénarios environnementaux en recherchant et en développant des algorithmes de compensation qui peuvent annuler les artefacts de mesure et améliorer la reproductibilité de l'instrument. Les compteurs de particules portables et les instruments BC ont été caractérisés en fonction de paramètres clés pertinents tels que l'efficacité du comptage, la précision et la fiabilité à long terme. Les deux premières campagnes d'intercomparaison ont été réalisées en laboratoire et constituent les études d'intercomparaison les plus complètes menées jusqu'à présent, car elles concernent tous les types d'instruments portables disponibles dans le commerce. Quatre autres campagnes d'intercomparaison sont prévues à divers endroits extérieurs.

3. DISCUSSION DES RÉSULTATS

La mise au point d'un générateur d'aérosols d'essai portable pouvant être utilisé pour l'étalonnage des spectromètres optiques et aérodynamiques a nécessité des études documentaires sur l'état des connaissances pour l'étalonnage des OPC et des APS. Des bancs d'essais ont été préparés sur la base des OPC et des APS disponibles sur les sites des partenaires du projet. Le générateur d'aérosols portable choisi, basé sur le principe d'un agitateur de vortex, a été caractérisé à l'aide d'un Fidas mobile comme instrument de référence pour les mesures de répartition en nombre et en taille. Une comparaison interlaboratoires au LNE avec 14 laboratoires participants a été réalisée. Une autre étape du projet porte sur les chargeurs d'ions non radioactifs pour le SMPS, et plus particulièrement sur les performances à long terme des chargeurs d'aérosols par de rayons X. Une revue de la littérature a montré que les chargeurs à rayons X pouvaient atteindre de manière fiable un équilibre de charge bien défini. Les performances des chargeurs par effet couronne sont moins constantes. Ces différences de performance sont principalement dues aux principes de fonctionnement physique des différents types de chargeurs non radioactifs, c'est-à-dire que les chargeurs radioactifs et à rayons X exposent les particules à un véritable environnement ionique bipolaire, tandis que les chargeurs par effet couronne alternent entre la génération d'ions positifs et négatifs. Le prêt de chargeurs à rayons X de 3 fabricants a été initié 2021. Des essais comparatifs chez le partenaire BAM sur des chargeurs de rayons X avec des aérosols d'essai monodispersés de NaCl-, de saccharose- et d'Ag ont révélé les résultats préliminaires suivants: (i) les modèles d'essai choisis conviennent à l'étude comparative des performances du chargeur dans des limites de charge telles que des particules d'aérosol non chargées ou extrêmement chargées de façon unipolaire, et des charges standard telles que des aérosols dont la distribution de la charge bipolaire ne diffère pas beaucoup de la distribution à l'équilibre. (ii) De légères différences dans les caractéristiques de charge des particules ont été constatées entre les dispositifs testés. L'interprétation de ces différences pour les performances de charge et la pertinence pour un algorithme de correction des données nécessitent des discussions plus approfondies. Un test de la stabilité des chargeurs non radioactifs sur une longue durée (plusieurs mois) de chargeurs a débuté en 2021 chez le partenaire TROPOS, en utilisant l'aérosol ambiant présentant une distribution de charge proche de celle à l'équilibre.

Le partenaire METAS a réalisé un banc d'essais qualifié pour produire des particules de latex de polystyrène (PSL) d'une taille comprise entre 10 µm et 20 µm. L'homogénéité spatiale de l'aérosol à l'endroit de l'échantillonage a été vérifiée et s'est avérée être à moins de 4 %. Ce banc dispose d'un spectromètre optique calibré développé en interne pour la taille des particules supermicroniques et a été qualifié, en collaboration avec le NMIJ japonais. Les moniteurs de pollen automatisés (Rapid-E, Poleno, WIBS et KH3000) ont été étalonnés avec des particules PSL non fluorescentes et fluorescentes jusqu'à 20 µm à METAS avec le soutien du partenaire EDI. L'étalonnage a été réalisé avec succès dans la gamme 0,5-2 cm^{-3}. L'étalonnage montre que les instruments peuvent détecter les particules dans la gamme de taille prévue et que l'efficacité de comptage des particules dépend fortement de la taille. Le banc d'd'étalonnage du METAS a été validé avec succès par comparaison avec le NMIJ. Ce banc a été utilisé pour étalonner six autres instruments Poleno afin d' étudier la variabilité d'une unité à l'autre. L'EDI a développé des algorithmes d'intelligence

artificielle pour mesurer les différents types de pollen et a commencé à utiliser ces algorithmes avec des moniteurs automatisés sur le terrain depuis 2021. L'EDI peut ainsi publier les données pour sept espèces de pollen en temps quasi réel sur sa page web. L'EDI et son partenaire NILU ont également préparé une autre mesure pour la campagne de mesures en Norvège Une norme de transfert pour l'étalonnage des moniteurs de pollen sur le terrain a été conçue et les composants pour sa construction ont été sélectionnés. La conception est basée sur l'atomiseur Swisens disponible dans le commerce, avec une chambre de mélange de géométrie cylindrique à flux descendant faite sur mesure et comprend un spectromètre optique de taille de particules TSI, étalonné au METAS.

Trois techniques de dépôt prometteuses (c'est-à-dire le masque de parylène, la couche atomique et le lift-off) ont été testées avec succès avec le Ti et le Cr comme éléments déposés. Ces 3 techniques sont basées sur la lithographie et le dépôt physique en phase vapeur et ont été choisies comme candidates pour la préparation d'échantillons de référence d'impacteurs en cascade en raison de leur aptitude à (i) un bon contrôle des quantités de matériaux déposés, (ii) une flexibilité dans les matériaux déposés, et (iii) une flexibilité dans la distribution latérale et la forme des couches de matériaux déposés ou des arrangements de gouttes. Ces ensembles d'échantillons de référence comprennent notamment des échantillons de films minces de Ti de différentes épaisseurs, 13 modèles de stade Dekati (arrangements de gouttes de Ti de 80 nm), des modèles à l'échelle nanométrique d'infiltration de Al_2O_3 et de TiO_2 dans des copolymères séquencés ainsi que des modèles de stade 5 de Dekati (Cr, arrangement de gouttes) utilisant le dépôt par lift-off. Les analyses par TXRF et GIXRF sur les ensembles d'échantillons sont en cours, mais les travaux ont déjà conduit à la rédaction d'une procédure opérationnelle normalisée (SOP) pour l'ajustement et le positionnement appropriés des échantillons d'impacteurs en cascade lors de l'utilisation d'un spectromètre TXRF S4-TStar. Des résultats TXRF et GIXRF physiquement traçables ont été publiés.

Sept types de compteurs de particules portables ont été entièrement testés en fonction de leur efficacité de comptage, de leur précision et de leur fiabilité à long terme contre les aérosols ambiants, par rapport à un équipement de référence de comptage de particules au TROPOS. Les résultats des tests des compteurs de particules portables ont montré une linéarité (valeur de la pente de la régression linéaire) pour la concentration en nombre comprise entre 0,4 et 1,1 lorsqu'ils sont comparés avec un TSI 3772 CPC choisi comme dispositif de référence. Les résultats des tests ont également montré une grande variété dans l'efficacité du comptage avec la taille des particules. Ces tests sont complétés par trois campagnes d'intercomparaison d'appareils portables (CPC et Aethalomètres) réalisées dans des pays aux conditions environnementales différentes (Allemagne, Suède et Grèce) ainsi qu'une campagne avec ces mêmes appareils menée sur un banc expérimental de l'IRSN (France) permettant la maîtrise des conditions environnementales (vitesse de vent, température et humidité). Des algorithmes de compensation seront développés sur la base de ces campagnes et validés sur une dernière campgane en Italie. Dans un travail similaire, 4 différents types d'instruments portables de BC ont été testés dans une intercomparaison au LNE en fonction de leur efficacité, précision et fiabilité mesurées. Les quatre types d'instruments portables ont été testés dans une chambre d'étalonnage et comparés à un équipement de référence, fourni par le partenaire DTI et les parties prenantes Airparif et Ecomesure. L'intercomparison a été menée dans différentes conditions (temperature and %RH).

4. REMERCIEMENTS ET RÉFÉRENCES

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet EMPIR 19ENV08 AEROMET II. Ce projet a reçu un financement du programme EMPIR cofinancé par les Etats participants et du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne.

Bescond, A., Oster, C., Fisicaro, P., Goddard, S., Quincey, P., Tsakanika, L.-A., Lymperopoulou, T., Ochsenkuehn-Petropoulou, M. (2021) Atmosphere 12, 67

Seeger, S., Osan, J., Czömpöly, O., Gross, A., Stosnach, H., Stabile, L., Ochsenkuehn-Petropoulou, M., Tsakanika, L.A., Lymperopoulou, T., Goddard, S., Fiebig, M., Gaie-Levrel, F., Kayser, Y., Beckhoff, B. (2021) Atmosphere 12, 309

Vasilatou, K., Walchli, C., Koust, S., Horender, S., Lida, K., Sakurai, H., Schneider, F., Spielvogel, J., Wu, T. Y., Auderset, K. (2021) J. Aerosol Science 157, 105818

Vasilatou, K., Walchli, C., Lida, K., Horender, S., Tritscher, T., Hammer, T., Rissler, J., Gaie-Levrel, F., Auderset, K. (2022) J. Aerosol Science, https://doi.org/10.1080/02786826.2022.2139659

Czömpöly, O., Börcsök, E., Groma, V., Pollastri, S., Osán, J. (2021) Atmospheric Pollution Research 12, 101214

Lieberherr, G., Auderset, K., Calpini, B., Clot, B., Crouzy, B., Gysel-Beer, M., Konzelmann, T., Manzano, J., Mihajlovic, A., Moallemi, A., O'Connor, D., Sikoparija, B., Sauvageat, E., Tummon, F., Vasilatou, K. (2021) Atmos. Meas. Tech. 14, 7693–7706

Kayser, Y., Osán, J., Hönicke, P. and Beckhoff B. (2022); Analytica Chimica Acta 1192, 339367