

Une nouvelle approche de la mesure en continu de la concentration massique des particules en suspension dans l'air sans utilisation d'un facteur de correction

Le RP TEOM FDMS

Résumé

Le TEOM FDMS est le premier et seul analyseur de poussières mesurant en continu la volatilisation des poussières sur le filtre de collection. Il peut donc calculer en temps réel un facteur de correction par nature essentiellement variable selon la composition chimique des aérosols, la zone géographique, la saison et les conditions climatiques. L'utilisation d'un facteur de correction calculé en temps réel est d'une importance primordiale car il permet de quantifier avec précision les épisodes importants de pollution tout en évitant d'augmenter artificiellement les valeurs de concentration de routine. Le TEOM FDMS présente l'avantage de n'utiliser aucune source radioactive.

Cet article présente les bases théoriques et réglementaires, le principe de fonctionnement et la validation de la méthode par plusieurs laboratoires Européens et Américains.

Base réglementaire du facteur de correction

Afin de tenir compte des différences de résultats constatées entre les analyseurs de poussières en continu et les préleveurs de poussières manuels de référence, le Groupe de Travail Européen sur les PM-10 a recommandé que les états membres déterminent l'équivalence de leurs analyseurs en continu à la méthode de référence ou bien une relation solide entre la méthode manuelle de référence et la méthode automatique. Dans l'intérim, un facteur multiplicatif de 1,3 peut être appliqué à la mesure obtenue automatiquement.

Base théorique du facteur de correction

De nombreuses études comparatives ont montré que selon plusieurs paramètres - site géographique, saison, origine des poussières, conditions météorologiques - les analyseurs de poussières en continu indiquaient éventuellement des valeurs de concentration inférieures à celles générées par les préleveurs manuels de référence selon EN 12341. En règle générale, les écarts sont maximum en hiver sur les sites exposés à de fortes teneurs en particules volatiles.

En effet, quel que soit le principe de l'analyseur en continu (TEOM, beta, optique), il est indispensable de chauffer l'air ou la cellule de mesure pour éviter de condenser la vapeur d'eau contenue dans l'air atmosphérique à l'intérieur de l'analyseur de poussières.

La concentration massique en vapeur d'eau dans l'atmosphère peut en effet atteindre plusieurs dizaines de grammes par mètre cube d'air, alors que les concentrations massiques en poussières se mesurent en microgramme par mètre cube.

Ce chauffage a pour effet de réduire la quantité de matières volatiles sur le filtre ou dans la cellule de mesure de l'appareil automatique, provoquant une sous estimation des mesurages.

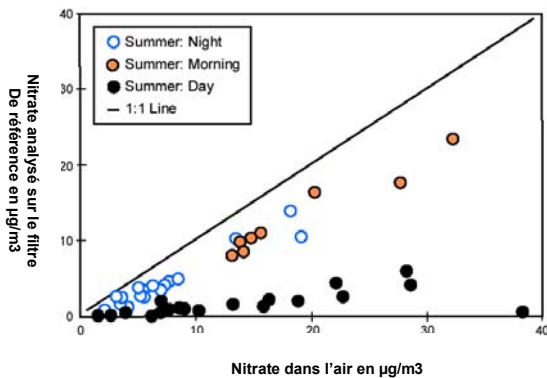


Figure 1 : module TEOM FDMS installé sur un TEOM 1400 AB

La littérature scientifique recense un grand nombre de constituants particuliers susceptibles de se volatiliser sur le filtre. Les deux plus importants sont :

- les composés organiques volatils et semi-volatils adsorbés sur les poussières carbonées
- les aérosols secondaires et notamment le nitrate d'ammonium

Figure 2



Volatilisation du nitrate d'ammonium sur un filtre de préleveur manuel de référence

Le nitrate d'ammonium particulaire se volatilise partiellement à température modérée et complètement à environ 30°C. Il n'est pas mesuré quantitativement par la méthode de référence.

Le graphe ci-dessus indique :

- sur l'axe des x, la concentration en nitrate d'ammonium réelle mesurée sur un filtre imprégné conservant l'intégralité du nitrate particulaire
- sur l'axe des y, la concentration en nitrate d'ammonium résiduel mesurée sur un filtre de référence.

Il est visible que le filtre de référence perd aléatoirement de 10% à 90% du nitrate.

La perte de nitrate est maximale pendant les heures chaudes de la journée (points noirs).

Elle est minimale pendant les heures froides (points blancs ou oranges).

Difficulté de définir un facteur de correction

Plusieurs raisons rendent difficile la détermination d'un facteur de correction :

- Les analyseurs de poussières en continu travaillent à température constante pendant toute l'année. La perte des matières volatiles est donc comparable hiver comme été. Au contraire, les filtres des préleveurs manuels de référence sont en règle générale soumis à la température de l'air extérieur et perdent donc une quantité de matières volatiles variable, maximale en été et minimale en hiver. Le facteur de correction doit tenir compte de ce fait. (voir figure 2)

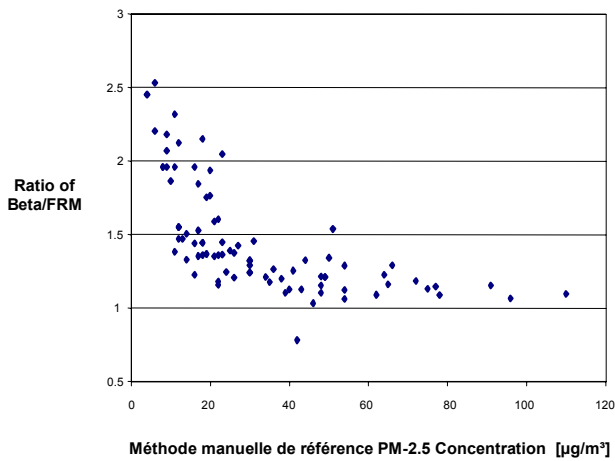
- La proportion de matières volatilisables dans les poussières est variable non seulement selon la saison et l'emplacement géographique, mais également selon les épisodes de pollution. Les mesures effectuées par des systèmes TEOM FDMS montrent généralement que les épisodes de fortes pollutions sont souvent associés à une quantité de matières volatiles importante. De tels exemples peuvent être constatés sur la figure 3 et la figure 7.

- Il est important de constater que d'autres phénomènes que la volatilisation peuvent causer des variations de poids du filtre de collection indépendamment de la concentration massique en particules :

- l'adsorption de composés organiques volatils sur les poussières déjà déposées sur le filtre.
- des réactions chimiques entre les poussières déjà déposées sur le filtre et des gaz réactifs présents dans l'air ambiant (nitration, sulfatation, hydratation, etc.).

Ces variations de poids du filtre, à l'inverse de la volatilisation, sont souvent positives.

Figure 3



Effet de l'utilisation d'un facteur de correction empirique sur un analyseur de poussières en continu

Ce graphe montre le danger d'utiliser un facteur de correction unique déterminé empiriquement.

Les concentrations étudiées proviennent d'une jauge beta testée sur un site californien connu pour ses concentrations importantes en nitrate d'ammonium volatil.

Pour tenter de compenser la perte de nitrate d'ammonium dans la cellule de mesure de la jauge beta, un facteur de correction multiplicatif très important a été utilisé par le constructeur.

L'axe des y indique le rapport entre la concentration beta et la concentration selon la méthode manuelle de référence (concentration moyenne sur 24 h). L'axe des x représente la concentration selon la méthode manuelle de référence.

On constate que le facteur empirique compense bien l'évaporation du nitrate d'ammonium pour les épisodes à fortes concentrations, ce qui confirme l'observation générale de fortes concentrations en volatils associées à des épisodes de fortes concentrations. Par contre, plus la concentration journalière diminue, plus le rapport entre les mesures beta et la méthode de référence augmente. La jauge beta surestime d'un facteur 2 aux environs de $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ et même 2,5 pour les valeurs les plus faibles. En fait, la jauge beta corrige une perte de matières volatiles qui n'existent pas ou alors en de faibles proportions. L'implication est importante. Aux USA, la valeur limite PM-2,5 est de $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ mesurée par la méthode manuelle de référence ; un doublement artificiel de la concentration aura un effet très négatif sur le nombre de jours de dépassement de la valeur limite.

Comment réconcilier analyseurs en continu et préleveurs manuels

Le phénomène de sous-estimation des valeurs émises par les analyseurs de poussières en continu est connu depuis plusieurs années. Il est tentant pour les constructeurs de résoudre (ou cacher ?) le problème en introduisant un facteur de correction additionnel dans leur analyseur. Mais comme expliqué ci-dessus, un facteur unique ne peut pas satisfaire toutes les situations. Si ce facteur est calculé empiriquement pour compenser les pertes de volatils pendant des épisodes importants, il va surestimer grossièrement les concentrations quand l'épisode sera terminé (voir figure 3). Un tel facteur présenterait l'avantage psychologique de « mesurer plus de particules » et donc laisserait penser que la jauge en « perd moins », mais une telle pratique n'est pas scientifiquement satisfaisante et peut surtout causer un inconvénient majeur : une augmentation artificielle du nombre de jours de dépassement des valeurs de concentration limite.

Pour effectuer une correction satisfaisante, les critères suivants doivent être respectés :

1- Le principe de l'analyseur doit permettre de raccorder sans ambiguïté les mesurages à des étalons internationaux reconnus.

En effet, un analyseur fournissant des valeurs peu fiables et non vérifiables avant correction ne fournira pas de meilleures informations après correction.

La méthode de référence est basée sur la mesure de la masse de poussières déposée sur un filtre et il est donc indispensable que l'analyseur puisse être vérifié par des techniques couramment utilisées pour la vérification de microbalance. Ceci évite toute introduction visible ou invisible de corrections additionnelles destinées à corriger des écarts dus soit au principe de mesure soit au site.

2- L'analyseur doit réaliser en temps réel un séchage des particules échantillonnées.

En effet, l'EN 12341 impose de peser les particules collectées sur le filtre après séchage.

3- Le temps de réponse de l'analyseur doit être très rapide. Le facteur de correction doit être calculé en temps réel. Pour cela, la meilleure solution consiste à mesurer en continu la fraction volatile des poussières. Le pas de temps doit être suffisamment court pour corriger les épisodes de pollution qui généralement se caractérisent par une teneur élevée en volatils. Même si ultimement la valeur exprimée par l'analyseur est réglementairement une moyenne sur 24 heures, il est indispensable que le temps de réponse de l'analyseur soit pratiquement instantané.

Description de l'analyseur de poussières TEOM FDMS

Figure 4

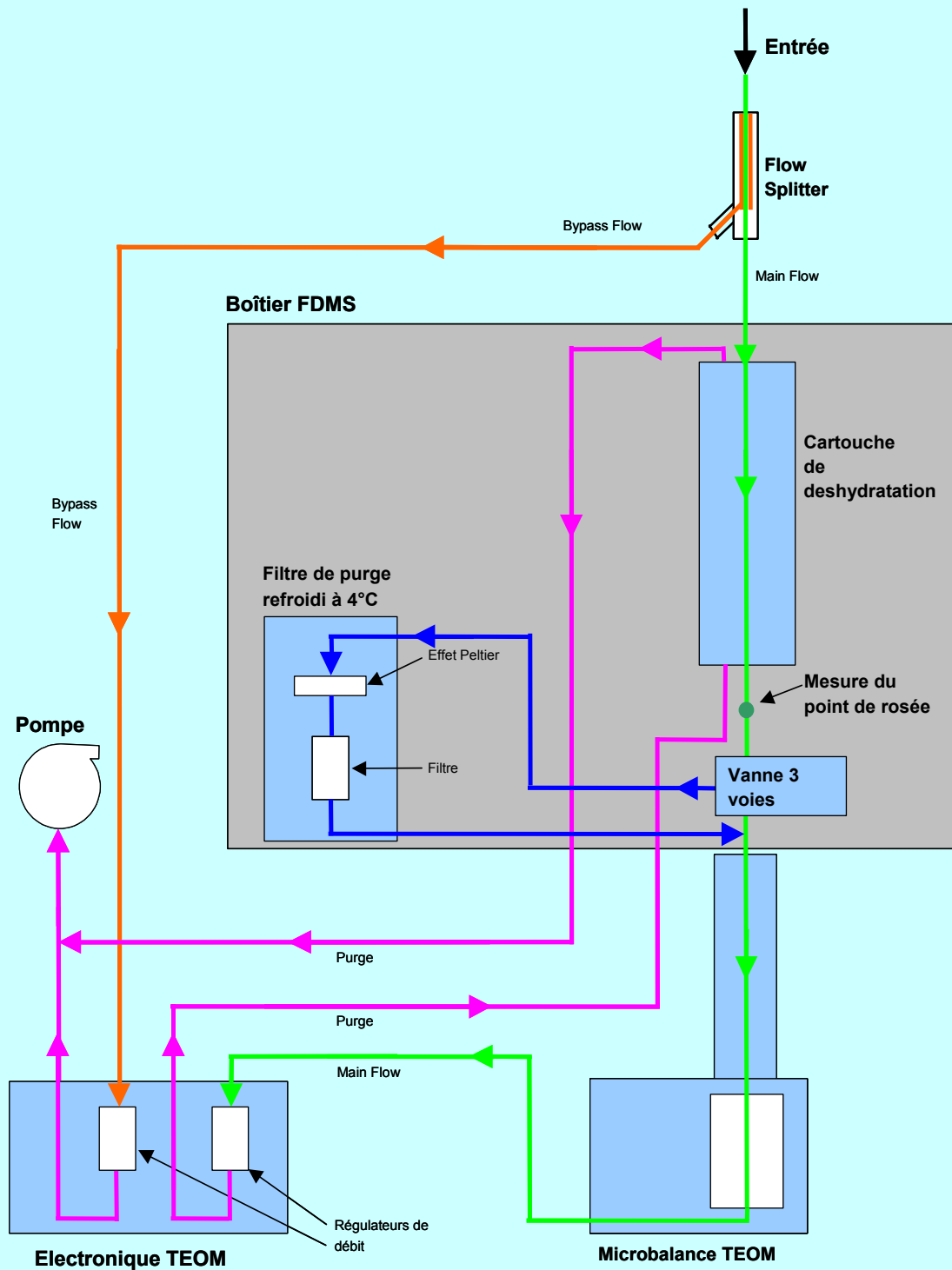


Schéma de principe du TEOM FDMS



Description de l'analyseur de poussières TEOM FDMS

Le cœur du TEOM FDMS est basé sur un analyseur de poussières standard du type TEOM 1400. La température du filtre de collection est abaissée de 50°C à 30°C.

Avantages :

**Le TEOM est une microbalance raccordable aux étalons internationaux.
Le TEOM FDMS s'adapte simplement sur les TEOM 1400 AB vendus après 1996.**

Avant d'être introduits dans le TEOM, l'air et les poussières en suspension, sont séchés par passage dans une colonne déshydratante du type Nafion.

Avantages :

L'humidité relative de l'échantillon est abaissée à une valeur de l'ordre de 20% HR assurant un séchage quasi instantané des particules en suspension dans l'air

Une vanne séquentielle installée en amont de l'analyseur de poussières TEOM dirige alternativement l'air échantillonné soit vers le filtre de collection de la microbalance TEOM, soit vers un filtre de purge refroidi à 4 °C.

- pendant 6 minutes, la vanne séquentielle dirige l'air échantillonné vers le filtre de collection de la microbalance TEOM. Cet air et les particules en suspension ont été préalablement desséchés par passage dans une cartouche de déshydratation du type Nafion. La variation de masse du filtre de collection de la microbalance TEOM pendant les 6 minutes de collection représente la masse de poussières non volatiles collectées et permet de calculer la « *concentration en poussières non volatiles* ».
- 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 échantillonné. L'air filtré est réinjecté en amont de la microbalance TEOM. Le filtre TEOM ne collectant plus de poussières, la variation de masse du filtre TEOM mesurée pendant les 6 minutes est causée par un ensemble de phénomènes physico-chimiques affectant les poussières collectées préalablement par le filtre TEOM, dont le plus important est la perte des matières volatilisables. La concentration équivalente calculée à partir de cette variation de masse du filtre TEOM est appelée « *concentration en poussières volatiles* ».

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

Cette opération rend désormais inutile l'utilisation d'un facteur de correction.

Avantages :

**Le temps de réponse très rapide de la microbalance du TEOM FDMS autorise une correction en temps réel.
Cette correction tient compte des caractéristiques spécifiques de l'aérosol qui vient d'être échantillonné.**

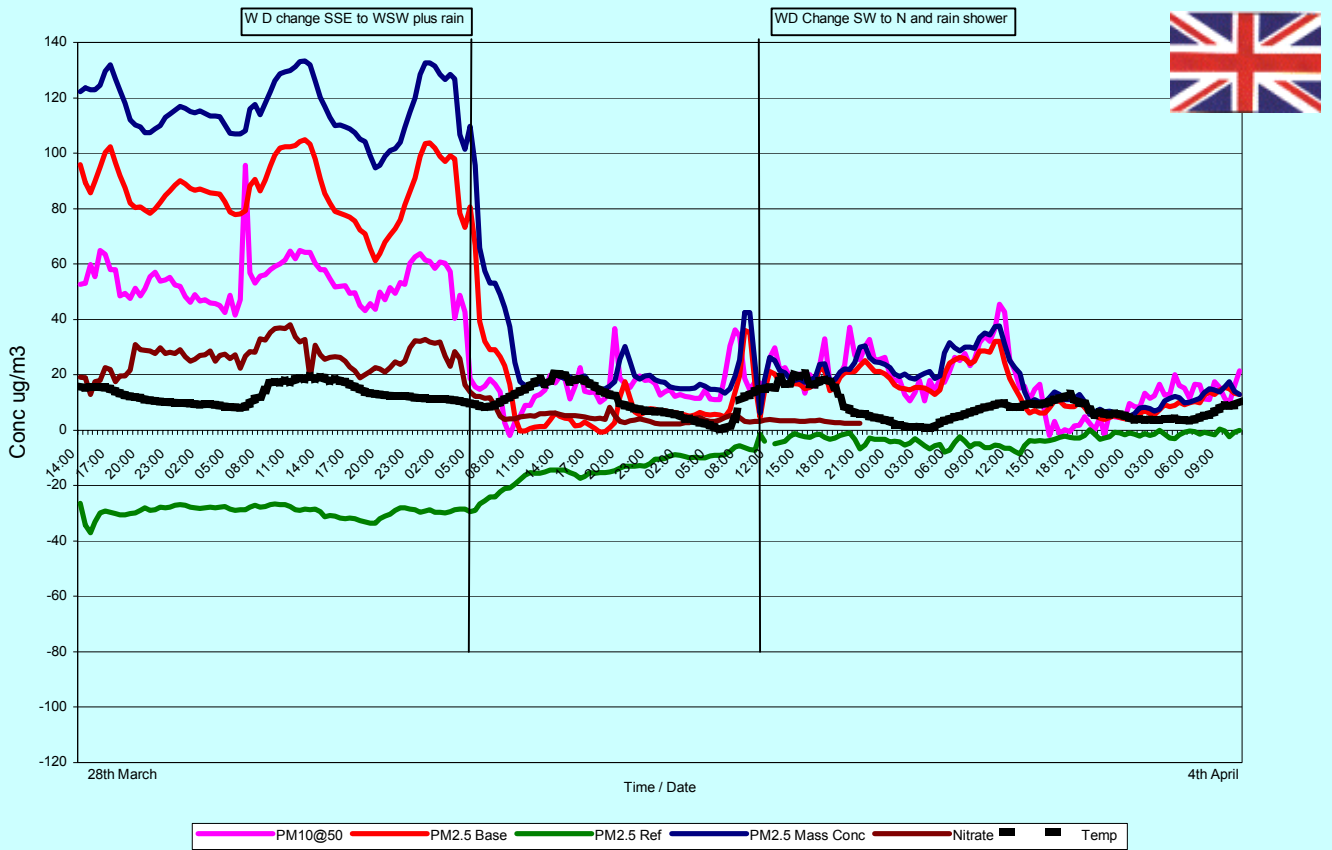


Figure 5
Variabilité du facteur de correction

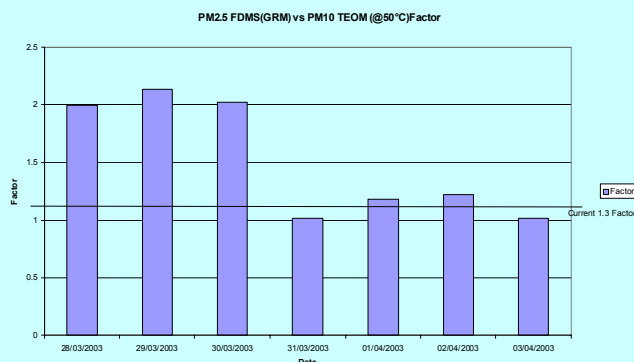
Le graphe ci-dessus a été communiqué par le National Physical Laboratory sur le site de Teddington, UK. La gauche du graphe montre les concentrations particulières relevées par différents analyseurs de poussières continu alors que le vent souffle du continent vers le royaume uni. La courbe bleue supérieure reproduit les mesures effectuées par un TEOM FDMS PM-2,5. La courbe rose reproduit les mesures effectuées par un TEOM 1400AB PM-10 classique fonctionnant à 50°C. Le TEOM FDMS indique une valeur pratiquement deux fois plus élevée que le TEOM classique du fait de la grande quantité de particules volatilisables, principalement du nitrate d'ammonium. Cette analyse est confirmée par les valeurs importantes de particules volatiles mesurées par le TEOM FDMS (courbe verte) et par un analyseur de nitrate d'ammonium séparé type 8400 N (courbe marron).

Au centre du graphe, un effondrement des concentrations particulières est noté quand le vent tourne brusquement de SSE à OSO. Par contre, la proportion de volatils dans les poussières reste importante et on note également des valeurs comparativement élevées de l'analyseur TEOM PM-10 prouvant le changement de l'origine des poussières.

A droite du graphe, la direction du vent change de SO vers le Nord. La concentration en particules volatiles chute vers zéro. En toute logique, le TEOM PM-10 à 50°C repasse donc au dessus du TEOM FDMS PM-2,5.

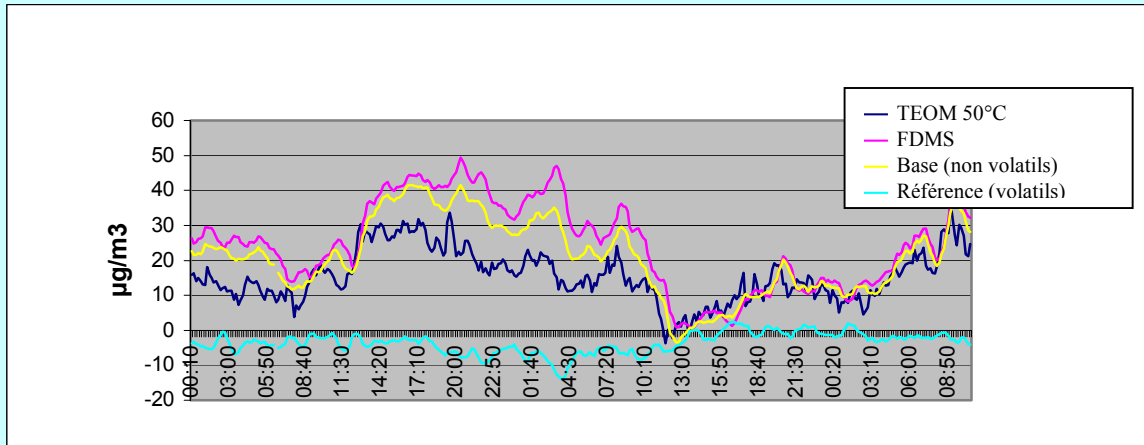
En conclusion, en l'espace d'une semaine, le facteur FDMS/TEOM est passé d'un facteur 2.0 à 1.0 !!

Figure 6



TESTS DE VALIDATION DE L'ANALYSEUR TEOM FDMS

Figure 7



Concentration massique PM-10 en temps réel sur le site de Genevilliers (source INERIS)

Courbe bleue foncée : TEOM 1400AB standard avec filtre chauffé à 50°C.

Courbe jaune : Concentration mesurée par le TEOM FDMS avant compensation de la fraction volatilisable.

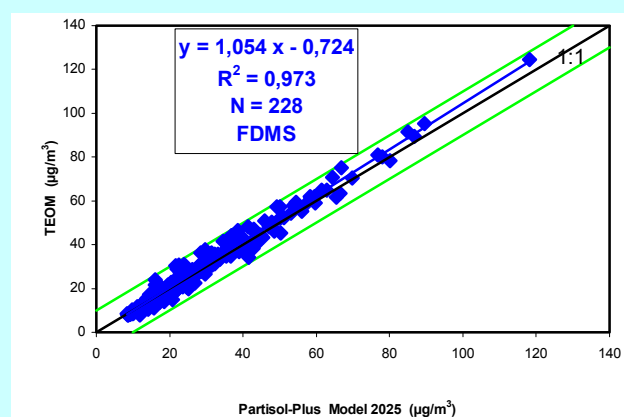
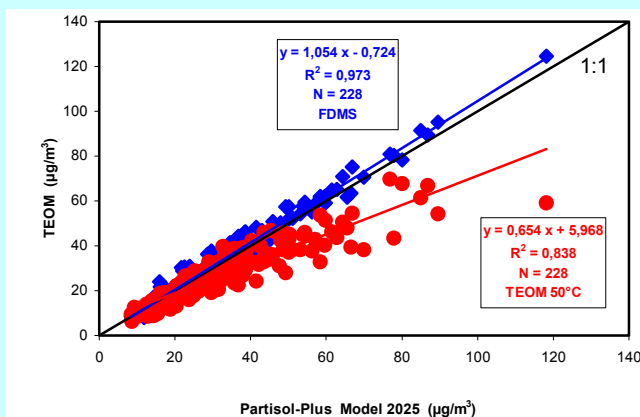
Courbe bleue clair : Mesure de la fraction volatilisable.

Courbe rouge : Concentration corrigée TEOM FDMS prenant en compte la fraction volatilisable.

Ce graphe montre la grande variabilité de la fraction volatilisable au cours du temps.

Dans la partie centrale du graphe, le TEOM FDMS mesure une concentration pratiquement double de celle mesurée par un TEOM 1400AB à 50°C, mettant en évidence une forte concentration de matières volatilisables. En quelques heures (partie droite du graphe), le TEOM à 50°C et le FDMS indiquent des valeurs équivalentes, indiquant une faible contribution des matières volatilisables.

Figure 8



Comparaison à la méthode de référence d'un TEOM FDMS sur le site de Genevilliers (source INERIS)

Le graphe montre une pente de 1.054 pour le TEOM FDMS, à comparer à une pente de 0.654 pour le TEOM à 50°C. Le coefficient R² est significativement meilleur (0.973 comparé à 0.838) du fait de la prise en compte de la fraction évaporable.

La valeur à l'extrême droite du graphe indique que la concentration en matières volatiles était de l'ordre de 50% lors de l'épisode de plus forte concentration.

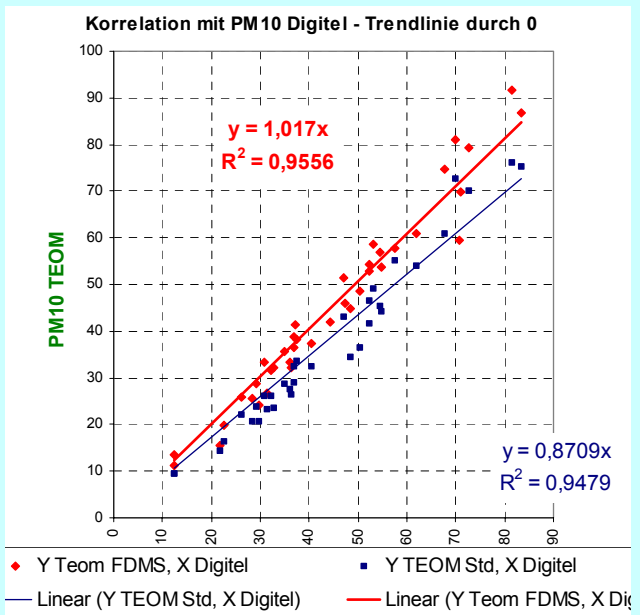
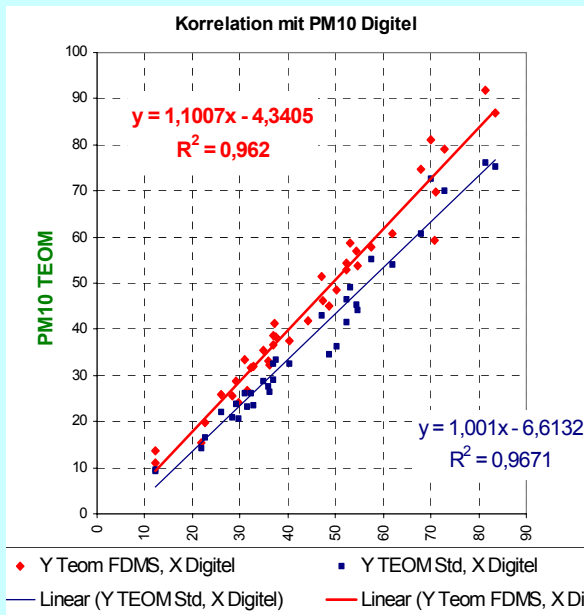
TESTS DE VALIDATION DE L'ANALYSEUR TEOM FDMS (suite)

Figure 9



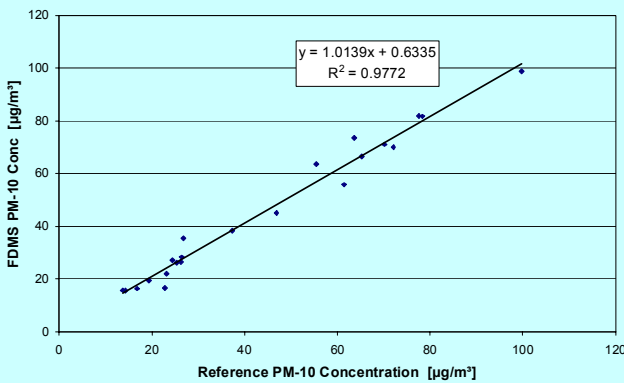
Mit FDMS: $y = 1.101x - 4.34$, $R^2 = 0.962$

Mit FDMS: $y = 1.017x$, $R^2 = 0.956$



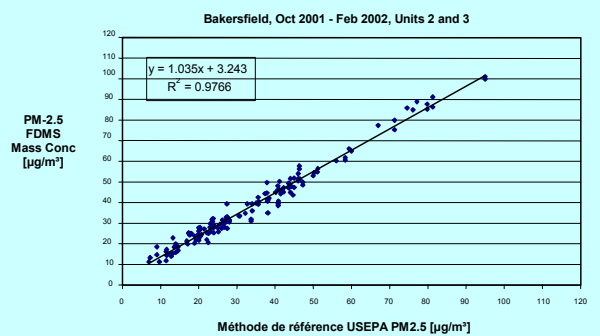
Comparaison à la méthode de référence d'un TEOM FDMS en Autriche (source MLU)

Figure 10



Comparaison à la méthode de référence d'un TEOM FDMS en Belgique (source VITO)

Figure 11



Comparaison à la méthode de référence d'un TEOM FDMS en Californie (source California air research board)