



**Étude en laboratoire
des performances de l'appareil
DiSCmini pour la mesure
des aérosols submicroniques**

Étude en laboratoire des performances de l'appareil DiSCmini pour la mesure des aérosols submicroniques

Sébastien Bau, Olivier Witschger
Département Métrologie des polluants
Laboratoire de métrologie des aérosols

NS 337
août 2015

Table des matières

1. INTRODUCTION ET PROBLEMATIQUE	1
2. LE DISCMINI : PRESENTATION ET ETAT DES CONNAISSANCES	3
2.1. Description et fonctionnement	4
2.1.1. Vue d'ensemble.....	4
2.1.2. Impacteur.....	5
2.1.3. Chargeur.....	6
2.1.4. Grilles de diffusion.....	7
2.1.5. Filtration.....	8
2.1.6. Cartographie.....	8
2.2. Principe de mesure	8
2.3. Données publiées	11
3. MATERIELS ET METHODES	13
3.1. Génération d'aérosols d'essais	13
3.1.1. Production de particules métalliques.....	13
3.1.2. Production d'aérosols à partir de suspensions.....	14
3.2. Méthodologie mise œuvre pour l'étude des performances du DISCmini	15
4. RESULTATS ET DISCUSSION	19
4.1. Données intrinsèques	19
4.1.1. Limite de quantification.....	19
4.1.2. Temps de réponse	19
4.2. Etude des performances du DISCmini vis-à-vis d'aérosols d'essais monodispersés	21

4.3. Etude des performances du DiSCmini vis-à-vis d'aérosols d'essais polydispersés	24
5. CONCLUSION.....	27
6. REFERENCES	29

Table des illustrations

Figure 1 : Photographie de l'instrument DiSCmini (Matter Aerosol) [23]	3
Figure 2 : Vue d'ensemble du DiSCmini [23]	4
Figure 3 : Schéma de principe du DiSCmini d'après Fierz <i>et al.</i> [15]	5
Figure 4 : Exemple de prélèvement d'aérosol déporté	5
Figure 5 : Schéma de principe du chargeur	6
Figure 6 : Courbes d'efficacité de collecte de particules par un ensemble de grilles de diffusion	7
Figure 7 : Exemple de cartographie spatiale par couplage DiSCmini / GPS [26]	8
Figure 8 : Courbe théorique du rapport des courants en fonction du diamètre de particule	11
Figure 9 : Schéma du banc d'essais CAIMAN	13
Figure 10 : Photographie du banc d'essais CAIMAN	14
Figure 11 : Schéma du montage en mode monodispersé	15
Tableau 1. Gammes de tailles et de concentration en nombre des aérosols monodispersés	16
Figure 12 : Schéma du montage en mode polydispersé	16
Tableau 2. Gammes de diamètres modaux et de concentration en nombre des aérosols polydispersés	17
Figure 13 : Distribution en nombre en fonction du diamètre de mobilité électrique	17
Figure 14 : Schéma du montage pour analyser le temps de réponse du DiSCmini	20
Figure 15 : Courant de diffusion normé en fonction du temps relatif	20
Figure 16 : Résultats expérimentaux obtenus pour les aérosols monodispersés	21
Figure 17 : Evolution du rapport des courants avec la taille des particules sélectionnées	22
Figure 18 : Représentation statistique (boîte à moustaches) des ratios expérimentaux obtenus pour les aérosols monodispersés (n = 108)	23

Figure 19 : Résultats expérimentaux obtenus pour les aérosols polydispersés	24
Figure 20 : Représentation statistique (boîte à moustaches) des ratios expérimentaux obtenus pour les aérosols polydispersés (n = 24).....	25

1. Introduction et problématique

En raison de l'utilisation croissante des nanomatériaux dans la recherche et le développement de produits, le nombre de situations d'exposition professionnelle aux aérosols de nanoparticules est également susceptible d'augmenter. Les stratégies de mesurage des expositions récemment publiées [1-7] indiquent que, en complément à la composition chimique, d'autres paramètres sont nécessaires pour caractériser l'exposition à ces aérosols. Parmi eux, la concentration ainsi que la taille des particules jouent un rôle important car elles fournissent des informations à la fois sur la quantité de nanoparticules inhalées et la région des voies respiratoires où elles vont se déposer et potentiellement interagir. En outre, l'utilisation d'instruments de mesure en temps réel est recommandée, dans un objectif de pouvoir observer des pics d'exposition ou des réaliser des cartographies des variations spatiales des propriétés des aérosols.

A noter que sur un lieu de travail donné, l'aérosol auquel les salariés sont exposés est un mélange complexe de particules très diverses et seule une fraction de cet aérosol (l'aérosol cible) demande à être mesurée et caractérisée. Cette distinction entre l'aérosol cible et le reste (l'aérosol de fond) est un élément indispensable à considérer dans une stratégie de mesurage des expositions. Une des caractéristiques partagées par la quasi-totalité des techniques de mesure des aérosols en temps réel est leur non-spécificité par rapport à la nature chimique des particules. En d'autres termes, il n'est pas possible de déterminer, dans l'aérosol mesuré, la fraction des particules cibles [8].

Les instruments de référence pour la mesure en temps réel, tels que les analyseurs de mobilité électrique (e.g. Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS), ou les impacteurs en cascade à basse pression (e.g. Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) sont peu adaptés aux mesures en environnements de travail, compte tenu principalement de leur manque de portabilité, leur complexité d'utilisation, et bien sûr leur prix élevé [9, 10].

Pour fournir les éléments recherchés, des approches basées sur la mesure en simultané d'un même aérosol avec différents instruments ont été proposées [11-13]. Ces méthodologies reposent sur des instruments destinés à mesurer avec précision les aérosols en laboratoire [14], elles ne peuvent être que peu appliquées en atmosphère de travail, et ne sont pas compatibles pour des mesures individuelles d'exposition.

Des appareils de mesure en temps réel portables, basés sur la charge des particules par diffusion et correspondant généralement à une fraction de taille inférieure à environ

500 nm, ont été développés pour fournir à la fois la concentration de particules dans l'air ainsi que leur taille moyenne en temps réel (1 seconde). Parmi ceux-ci, le DiSCmini (Matter aerosol AG, Switzerland) a été développé par Fierz *et al.* [15] sur la base du meDiSC [16, 17]. Le DiSCmini est un appareil de petite taille, robuste, léger, fonctionnant sur batterie, ne nécessitant pas de liquide de travail, ce qui en fait un candidat potentiel pour l'évaluation et le suivi des expositions aux aérosols de nanoparticules.

Fournir une caractérisation scientifique et robuste des performances de ce type d'instrument est nécessaire avant leur utilisation plus systématique dans l'air des lieux de travail [18, 19]. Cette étude a pour but de décrire les performances du DiSCmini dans des conditions de laboratoire vis-à-vis d'aérosols de nanoparticules dans une gamme de taille entre 15 et 400 nm et pour des niveaux de concentration en nombre variant de 700 à plus de 800 000 cm⁻³. D'un point de vue gamme de taille et de concentration, ces domaines couvrent une grande majorité des environnements de travail réels.

Les données expérimentales issues de ces travaux et leur interprétation ont fait l'objet d'une communication en conférence nationale [20], d'une communication en conférence internationale [21], ainsi que d'une publication scientifique en revue internationale à comité de lecture [22].

2. Le DiSCmini : présentation et état des connaissances

Le DiSCmini, basé sur le même principe que celui du meDiSC [17] (Figure 1) a été identifié comme un candidat potentiel pour accomplir le rôle d'appareil individuel d'évaluation des expositions aux aérosols de nanoparticules.



Figure 1 : Photographie de l'instrument DiSCmini (Matter Aerosol) [23]

L'instrument est basé sur des mesures de courants induits par la collecte particules électriquement chargées. Comme de nombreux instruments de mesure en temps réel, le DiSCmini se fonde sur un prélèvement dit actif, c'est-à-dire que l'échantillon d'aérosol au voisinage des orifices d'entrée est aspiré au sein de l'instrument par l'intermédiaire d'une pompe qui assure son débit de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Les paragraphes suivants décrivent son principe de fonctionnement et ce qu'il ressort des différentes études menées à ce jour à son sujet.

Le DiSCmini est un appareil de mesure individuel dédié principalement à des applications de terrain. Il renvoie en temps réel :

- une concentration en nombre des particules dispersées dans l'air ($\#/ \text{cm}^3$) dans une gamme entre 10^3 et $10^6 \#/ \text{cm}^3$ (et pour la fraction de taille inférieure à 700 nm aérodynamique si l'impacteur d'entrée est utilisé),
- un diamètre moyen (nm) dans une gamme entre 10 et 300 nm.

Dans ces gammes, le fabricant indique un écart relatif de $\pm 30 \%$ par rapport à des instruments de référence. La Figure 3 représente le schéma de principe du DiSCmini. Il convient de rappeler que les mesures réalisées par le DiSCmini ne sont pas spécifiques à un

type de particules mais correspondent à l'ensemble des particules détectées (aérosol cible + aérosol de fond).

Il sera retenu dans ce document qu'un aérosol submicronique est composé de particules de dimensions inférieures à 1 μm ; ces dernières peuvent être :

- des particules unitaires
- des nanoparticules unitaires, de forme variée et dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm,
- des agglomérats et agrégats de nano-objets (NOAA [24]).

2.1. Description et fonctionnement

2.1.1. Vue d'ensemble

L'appareil est présenté en détail sur la Figure 2.

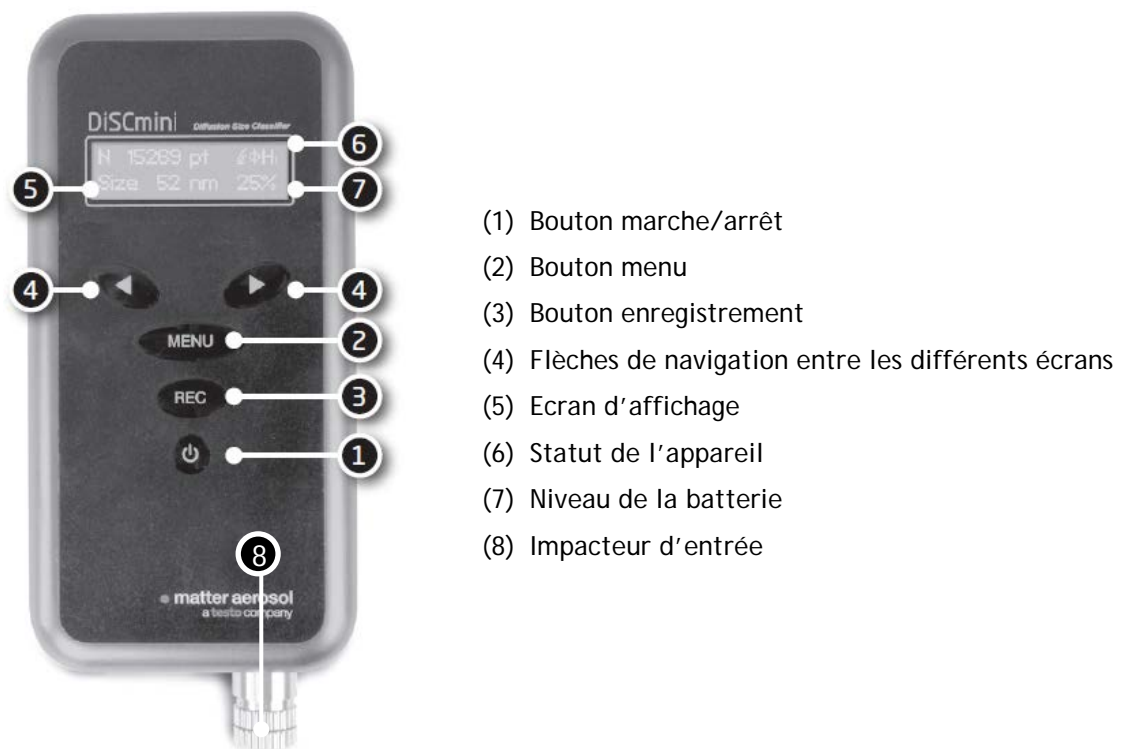


Figure 2 : Vue d'ensemble du DiSCmini [23]

Le DiSCmini, schématisé sur la Figure 3, est constitué avant tout élément d'un impacteur suivi d'un chargeur, d'un piège à ions, de grilles de diffusion et d'un filtre à haute efficacité (HEPA) ; ces éléments sont décrits dans les paragraphes suivants.

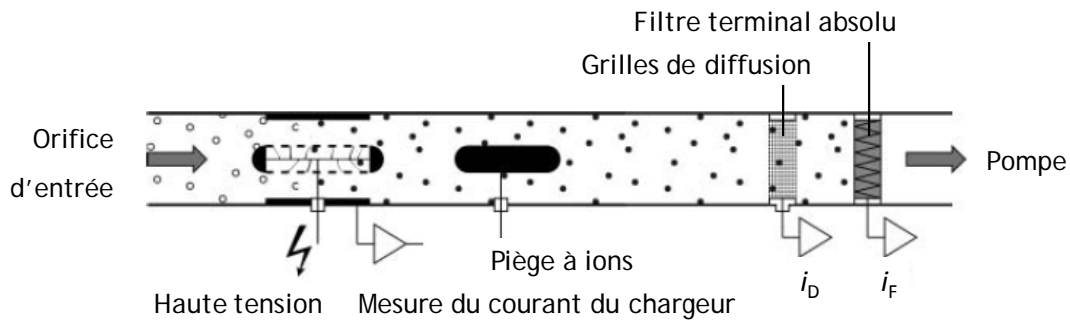


Figure 3 : Schéma de principe du DiSCmini d'après Fierz *et al.* [15]

2.1.2. Impacteur

Le DiSCmini étant conçu pour procéder à la mesure d'aérosols submicroniques, il est important de sélectionner la taille de celles qui pénètrent dans le système. Cet impacteur, qui retire les particules supérieures à 700 nm (en diamètre aérodynamique), est important notamment pour éviter l'encrassement du système, mais également pour ne pas causer d'interférences sur la mesure. A noter qu'il n'existe pas de données publiées à ce jour sur la pénétration des particules au travers de cet impacteur.

Si le prélèvement de l'aérosol doit être déporté de l'appareil, il est préconisé d'utiliser le tube antistatique fourni de façon à limiter les pertes des particules par effet électrostatique, comme le montre la Figure 4.



Figure 4 : Exemple de prélèvement d'aérosol déporté

Il convient de noter que l'appareil analyse l'ensemble des particules inférieures à 700 nm, mais renvoie la taille moyenne des particules dans une gamme entre 10 et 300 nm pour des raisons purement mathématiques (voir paragraphe 2.2). Fierz [25] indique ainsi que la présence de particules supérieures à 400 nm sont perçues par le DiSCmini comme un nombre plus important de particules plus petites.

D'après le manuel d'utilisation, il est recommandé de nettoyer régulièrement l'impacteur, typiquement après 8 heures de fonctionnement du DiSCmini.

2.1.3. Chargeur

Placé après l'entrée du DiSCmini, le chargeur a pour but de charger positivement les particules afin qu'elles portent un nombre de charges électriques donné en fonction de leur diamètre. La Figure 5 représente le schéma de principe du chargeur.

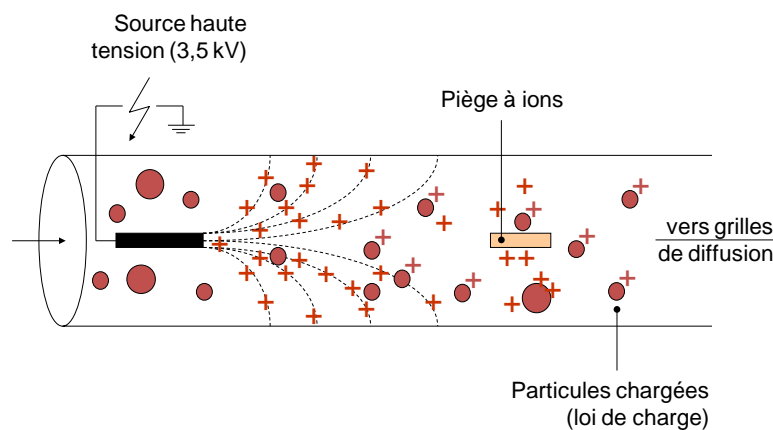


Figure 5 : Schéma de principe du chargeur

Le générateur alimente une pointe en métal avec une forte tension (~ 3.5 kV) dans le but de créer une forte différence de potentiel avec la terre. Celle-ci va ioniser les molécules de l'air qui vont ensuite se fixer à la surface des particules par diffusion. Par la suite, les ions libres présents en excès sont retirés par précipitation électrostatique au moyen d'un piège à ions. Il s'agit d'un cylindre en métal porté à un potentiel électrique suffisant pour que tous les ions libres soient collectés.

Les performances des chargeurs sont généralement caractérisées via le produit de la concentration en ions produits et du temps de résidence des particules en leur sein (produit $C_i \cdot \tau$). Aucun élément relatif au produit $C_i \cdot \tau$ du chargeur du DiSCmini n'est publié à ce jour à notre connaissance.

2.1.4. Grilles de diffusion

Une fois les particules chargées, celles-ci sont dirigées vers un ensemble de grilles de diffusion en acier inoxydable placées en série. Cet ensemble est relié à un électromètre de façon à connaître le courant (noté i_D) et par voie de conséquence la quantité de particules collectées. Rappelons que ces particules sont arrêtées par les grilles de diffusion sous l'action du mouvement brownien ; elles sont d'autant plus retenues que leur coefficient de diffusion est grand, c'est-à-dire que leur diamètre est petit.

La Figure 6 représente l'efficacité de collecte de particules par diffusion en fonction de leur diamètre dans les conditions suivantes :

Température :	20°C	Compacité des grilles :	0,19
Débit :	1 L.min ⁻¹	Diamètre de fibre :	1,6 10 ⁻⁴ m
Nombre de grilles :	40	Épaisseur des grilles :	3,3 10 ⁻⁴ m

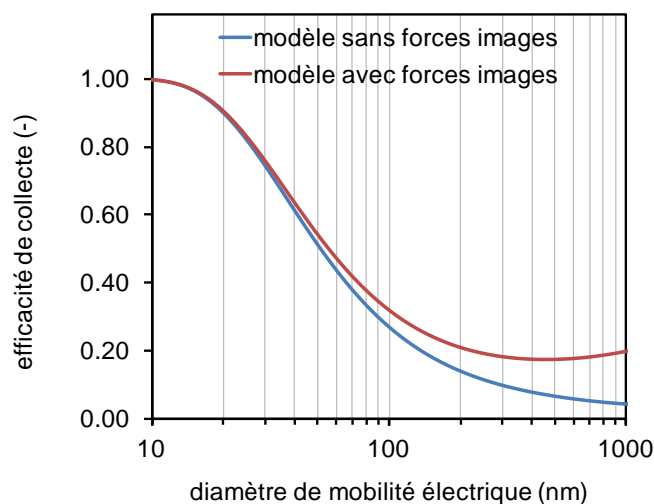


Figure 6 : Courbes d'efficacité de collecte de particules par un ensemble de grilles de diffusion

On voit clairement ici pour la courbe rouge que plus le diamètre de particule diminue, plus l'efficacité de collecte est importante. De plus, du fait de leur charge électrique, une fraction des particules de diamètres importants (> 200 nm) est également collectée sous l'effet des charges images. En effet, lorsqu'une particule chargée positivement passe au voisinage d'une maille de la grille qui est neutre, cette dernière va se charger négativement pour respecter un équilibre électrique local. La charge négative s'appelle charge image, image de la charge avec laquelle le système tend à s'équilibrer. La particule suivante va ainsi être attirée par la surface chargée négativement par interaction électrostatique et pouvoir être collectée.

2.1.5. Filtration

Les particules ayant traversé les grilles de diffusion sont ensuite collectées sur un filtre à très haute efficacité. Ce dernier est également relié à un électromètre de façon à obtenir la mesure de courant i_F .

2.1.6. Cartographie

Autre élément intéressant, il est possible de coupler les données mesurées par le DiSCmini à des données GPS (format .gpx) de façon à obtenir un profil spatial de la concentration et de la taille des particules. La Figure 7 est un exemple d'application.

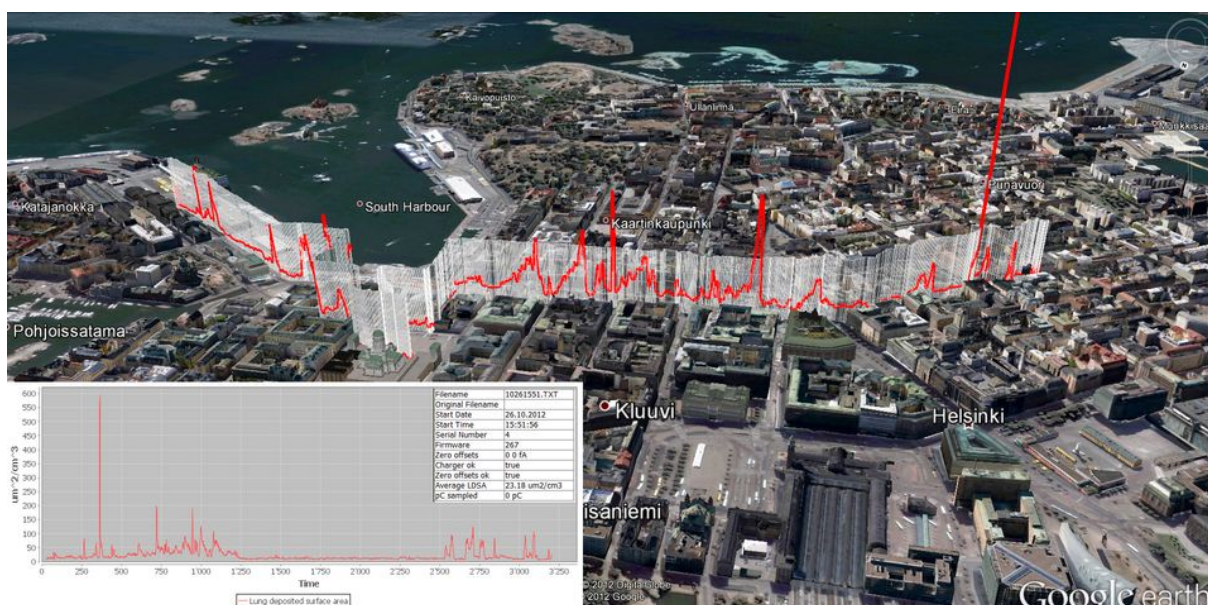


Figure 7 : Exemple de cartographie spatiale par couplage DiSCmini / GPS [26]

2.2. Principe de mesure

Il a été montré précédemment que le DiSCmini est capable de mesurer la concentration en nombre des particules ($\#/cm^3$) et leur diamètre moyen (nm) à partir de deux mesures de courants.

D'un point de vue général, le courant i est lié à la concentration en nombre des particules C_N , au nombre de charges élémentaires p qu'elles portent et au débit Q traversant l'organe de mesure :

$$i = C_N \cdot p \cdot e \cdot Q$$

où e est la charge élémentaire ($e = 1,602 \times 10^{-19}$ C).

Le constructeur indique que :

- le rapport des deux courants est lié de façon linéaire à la taille moyenne des particules, soit :

$$\frac{i_F}{i_D} = k_1 \cdot d_m + k_2$$

- la somme des deux courants est liée à la concentration en nombre totale des particules, soit :

$$i_F + i_D = k_3 \cdot C_N$$

A noter que ces relations sont valables lorsque les particules sont toutes de même diamètre (aérosol dit **monodispersé**) car le nombre de charges élémentaires portées par les particules est dépendant de leur diamètre au travers de la loi de charge :

$$p(d_m) = k_4 \cdot d_m^{k_5}$$

La relation précédente devient alors :

$$i_F + i_D = k_4 \cdot d_m^{k_5} \cdot C_N \cdot e \cdot Q$$

Lorsque les aérosols mesurés sont **polydispersés**, les courants mesurés correspondent à la somme des contributions des particules de toutes tailles, et les relations précédentes deviennent plus complexes. Pour rendre le DiSCmini adapté à toutes les situations, l'hypothèse que l'aérosol est distribué suivant une loi lognormale d'écart-type géométrique 1,7 est faite au sein de l'appareil.

La calibration du dispositif consiste à déterminer les constantes reliant le rapport des courants au diamètre des particules (k_1 et k_2), ainsi que celles intervenant dans la loi de charge (k_4 et k_5). Pour ce faire, des aérosols d'essais mono- et polydispersés sont produits en laboratoire et mesurés simultanément par le DiSCmini et des instruments de référence (type SMPS et CNC).

De façon très pratique, le DiSCmini réalise la mesure selon la procédure suivante :

1. détermination de la taille (moyenne) des particules à partir du rapport des courants mesurés,
 2. détermination du nombre (moyen) de charges élémentaires portées par particule pour ce diamètre à partir de la loi de charge,
 3. calcul de la concentration en nombre des particules à partir de la somme des courants.
-

En théorie, le rapport des courants n'est pas strictement lié linéairement au diamètre des particules. Un bilan de matière conduit à l'expression :

$$\frac{i_F}{i_D} = \frac{P(d_m)}{1 - P(d_m)}$$

où $P(d_m)$ est la pénétration d'une particule de diamètre d_m au travers des grilles de diffusion [27, 28] :

$$P(d_m) = \exp \left[-B_f \cdot n \cdot \left(2.7 \cdot Pe(d_m)^{-\frac{2}{3}} + \frac{1}{\kappa} \cdot R(d_m)^2 + \frac{1.24}{\sqrt{\kappa}} \cdot Pe(d_m)^{-\frac{1}{2}} \cdot R(d_m)^{\frac{2}{3}} + 29.7 \cdot K_{IM}(d_m)^{0.59} \right) \right]$$

Cette dernière relation est complexe et fait intervenir de nombreuses grandeurs qu'il n'est pas nécessaire de développer ici. En utilisant le même jeu de paramètres que précédemment (voir paragraphe 2.1.4), l'évolution du rapport des courants avec le diamètre de la particule est décrite sur la Figure 8.

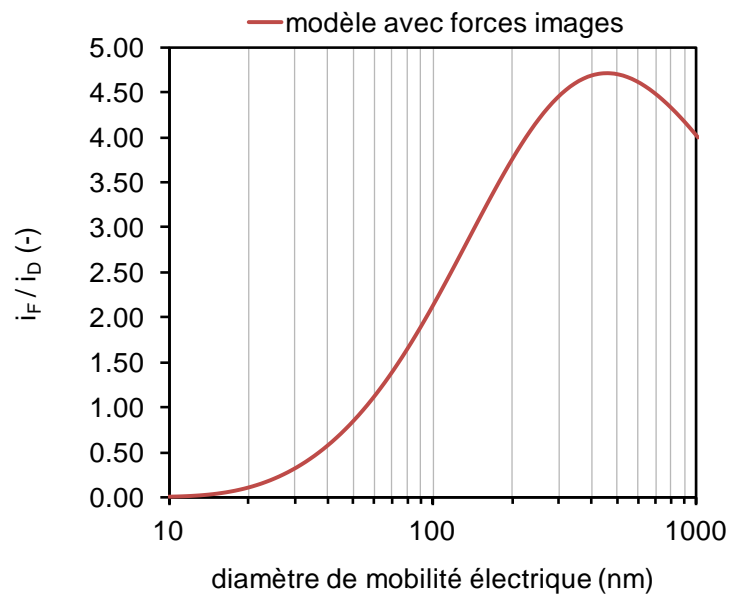


Figure 8 : Courbe théorique du rapport des courants en fonction du diamètre de particule

Si un modèle linéaire est très adapté ($R^2 > 0,99$) sur une gamme de taille de particule comprise entre 20 et 150 nm, en dehors de cet intervalle, l'approximation du rapport des courants par une droite peut conduire à des écarts significatifs.

La Figure 8 montre également l'existence d'un maximum sur la courbe $i_F/i_D = f(d_m)$. Par conséquent, la gamme de taille se doit d'être limitée aux environs de 400 nm afin d'éviter l'existence de deux solutions pour un même rapport de courants. En d'autres termes, seule la partie monotone de la courbe est considérée, correspondant à une fonction bijective (à une valeur de diamètre d_m correspond une valeur unique de i_F/i_D).

2.3. Données publiées

Depuis sa mise sur le marché, le DiSCmini a fait l'objet d'études menées essentiellement **au laboratoire** et visant à décrire ses performances vis-à-vis d'instruments de référence [29], ainsi qu'à l'intégrer dans des campagnes d'intercomparaison [30]. Il a par ailleurs constitué le sujet de recherche d'une thèse [31]. Leurs résultats présentent **des écarts relatifs moyens avec les instruments de mesure de référence de $\pm 35\%$, qu'il s'agisse de la taille des particules ou de leur concentration en nombre.**

Le comportement du DiSCmini a également été investigué dans des **conditions de terrain** par différents auteurs [32-34] ; les conclusions indiquent que les profils temporels issus du

DiSCmini se corrèlent bien avec les instruments de mesure de référence. Les auteurs indiquent que l'appareil est un outil intéressant à des fins de suivi des niveaux d'exposition aux aérosols submicroniques, malgré les écarts parfois importants ayant pu être observés avec les instruments de mesure de référence.

3. Matériels et méthodes

Afin de produire des données robustes relatives aux performances de l'instrument DiSCmini, les essais expérimentaux ont consisté à l'exposer à des aérosols de nanoparticules stables et maîtrisés, et de comparer sa réponse à des instruments de référence.

3.1. Génération d'aérosols d'essais

3.1.1. Production de particules métalliques

La génération de particules a été assurée par le dispositif CAIMAN représenté en Figure 9.

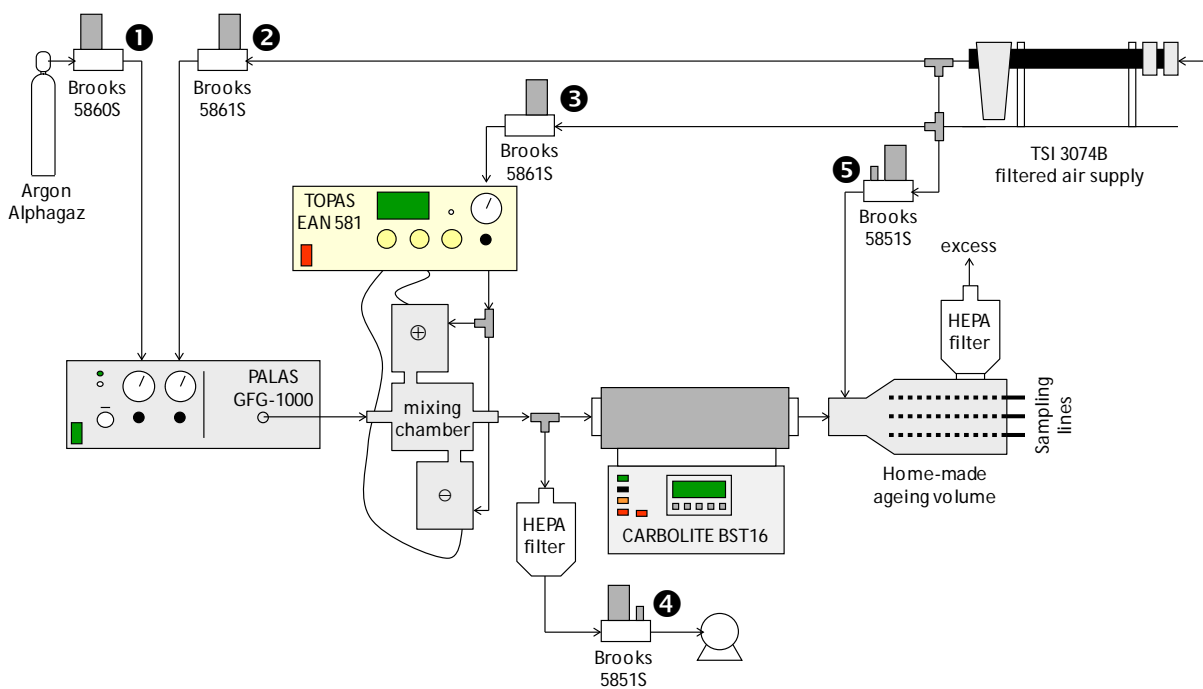


Figure 9 : Schéma du banc d'essais CAIMAN

CAIMAN signifie CARactérisation des Instruments de Mesure des Aérosols de Nanoparticules. Il s'agit d'un banc d'essais étant capable de maîtriser la génération de particules nanostructurées et de faire varier leurs propriétés (taille, concentration, granulométrie, morphologie, nature chimique, état de charge électrique).

Pour parvenir à la maîtrise de ces paramètres le banc est doté notamment :

- d'un générateur de particules nanostructurées basé sur la décharge électrique entre deux électrodes,
- un système de génération d'ions bipolaires,
- un four à haute température,
- un volume de vieillissement.

Jacoby *et al.* [35] décrivent les propriétés des aérosols pouvant être produits dans l'installation (Figure 10).



Figure 10 : Photographies du banc d'essais CAIMAN

3.1.2. Production d'aérosols à partir de suspensions

Ce dispositif permet la génération de particules par nébulisation d'une solution, c'est-à-dire sa dispersion très fine dans un gaz vecteur (de l'air sec et exempt de particules).

Plus concrètement, de l'air comprimé est introduit au niveau d'un injecteur haute vitesse qui induit un bullage intense au sein de la solution [36]. Les gouttelettes ainsi formées sont

entraînées vers le haut ; les plus grosses sont impactées sur la paroi opposée au jet, tandis que les plus fines sont entraînées par le flux d'air.

Deux types de solution ont été mises en œuvre : une huile (DEHS - pur) et une solution saline de chlorure de césium (CsCl) à différentes concentrations (1 et 50 g.L⁻¹).

3.2. Méthodologie mise œuvre pour l'étude des performances du DiSCmini

Dans un premier temps, les performances du DiSCmini ont été étudiées avec des particules de taille unique donnée (aérosols monodispersés). Les aérosols d'essais proviennent d'aérosols initialement polydispersés générés dans les dispositifs décrits précédemment (paragraphe 3.1) et rendus monodispersés lors de leur passage au travers d'un analyseur de mobilité électrique (DMA) en supposant négligeable la fraction de particules multi-chargées en sortie du DMA [17]. La taille de particule sélectionnée au DMA est alors considérée comme le diamètre de référence, tandis que la concentration de référence est déterminée à l'aide d'un CNC (modèle 3007, TSI).

Le schéma du montage est représenté en Figure 11.

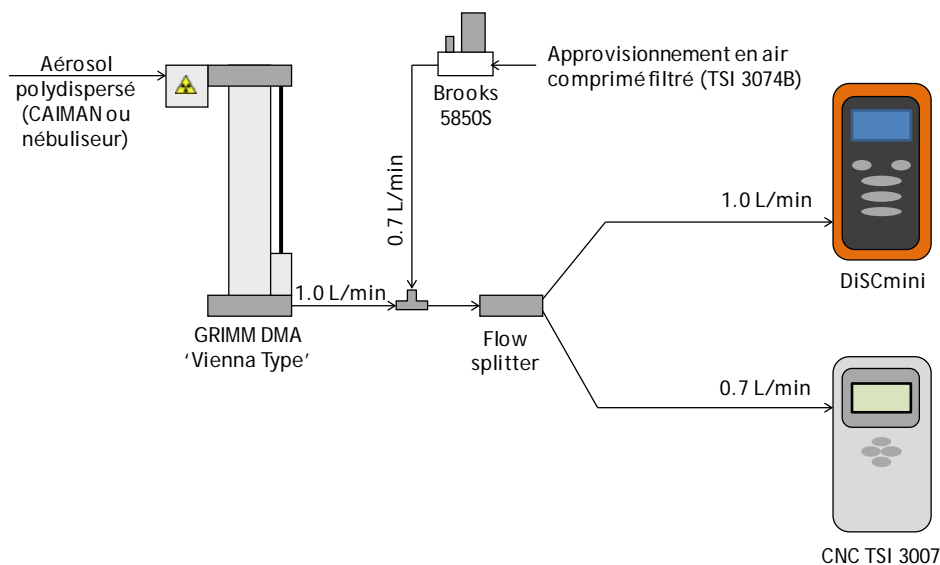


Figure 11 : Schéma du montage en mode monodispersé

Les essais consistent à sélectionner des particules de différentes tailles et à différentes concentrations. Il est alors possible de comparer directement les diamètres de particules (DiSCmini vs. DMA) et leurs concentrations en nombre (DiSCmini vs. CNC).

Les gammes de taille et de concentration en nombre ayant fait l'objet de l'étude sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. Gammes de tailles et de concentration en nombre des aérosols monodispersés

substance	gamme de tailles (nm)	gamme de concentrations en nombre (cm ⁻³)
Ag	15 - 120	700 - 76 000
C	20 - 200	2 000 - 83 000
CsCl	60 - 200	800 - 3 200
DEHS	50 - 400	900 - 200 000

En mode polydispersé (cf. Figure 12), c'est-à-dire lorsque les instruments sont soumis à un ensemble de particules de différentes tailles, la distribution granulométrique complète sera mesurée en couplant DMA et CNC. Dans ce cas, c'est au mode de la distribution (diamètre de référence) que sera comparé le diamètre moyen issu du DiSCmini. La concentration en nombre du DiSCmini sera comparée, selon les cas, à la concentration mesurée par un CNC ou à la somme des concentrations sur les différents canaux de la distribution granulométrique.

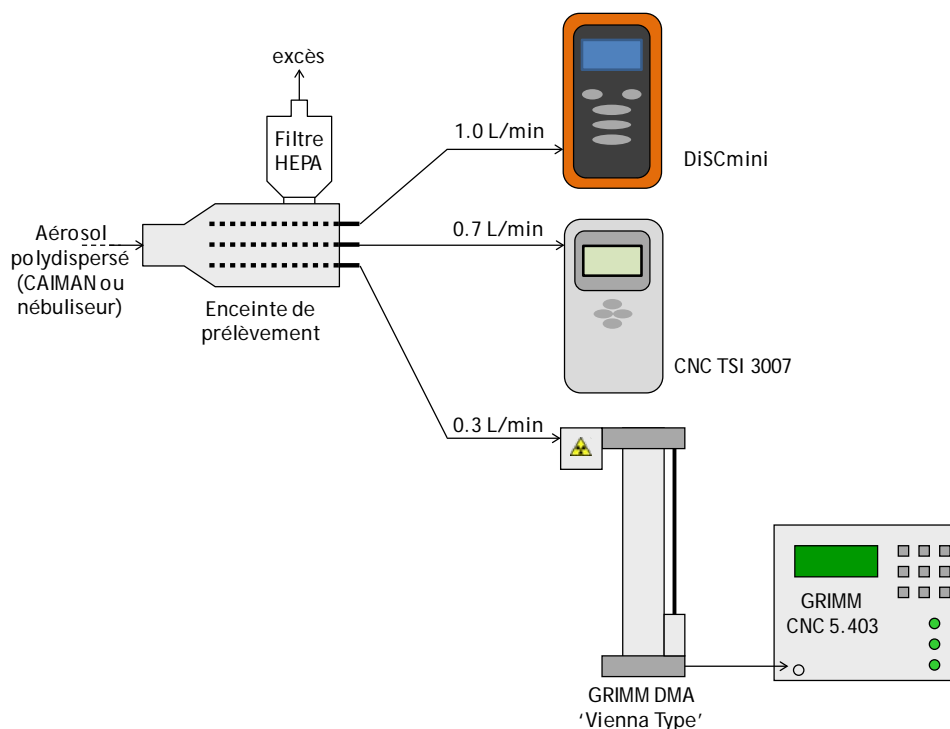


Figure 12 : Schéma du montage en mode polydispersé

Les gammes de taille et de concentration en nombre ayant fait l'objet de l'étude sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2. Gammes de diamètres modaux et de concentration en nombre des aérosols polydispersés

substance	gamme de diamètres modaux (nm)	gamme de concentrations en nombre (cm ⁻³)
Ag	19 - 72	7 300 - 710 000
C	14 - 300	4 700 - 440 000
CsCl	25 - 42	27 600 - 840 000
DEHS	220 - 225	61000 - 154 000

A titre d'exemple, les deux distributions granulométriques extrêmes ainsi que les lois lognormales ajustées correspondantes sont présentées sur la Figure 13.

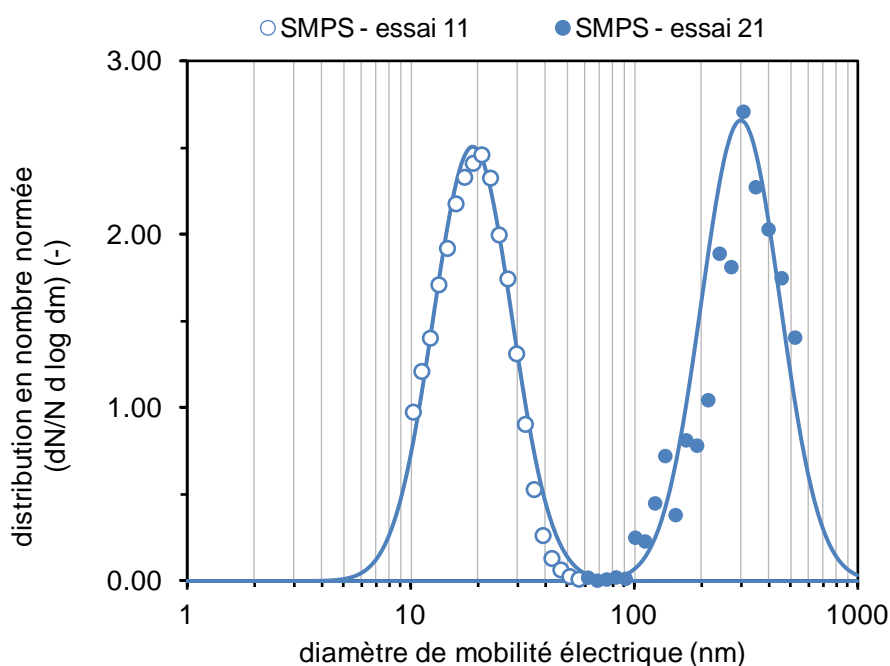


Figure 13 : Distribution en nombre en fonction du diamètre de mobilité électrique

4. Résultats et discussion

Les données relevées par le DISCmini sont enregistrées sur une carte mémoire et il est possible grâce au programme fourni avec l'appareil d'avoir accès, en plus de la taille moyenne des particules et de leur concentration en nombre, à différents paramètres de base relevés par l'instrument : le courant relevé sur les grilles de diffusion (i_D), le courant relevé sur le filtre (i_F) ainsi que le débit de la pompe (Q). Par ailleurs, la tension d'alimentation du chargeur ainsi que celle du piège à ions sont également enregistrées au cours du temps pour s'assurer du fonctionnement optimal du DiSCmini.

4.1. Données intrinsèques

4.1.1. Limite de quantification

Avant toute chose, il a été nécessaire de déterminer à partir de quelle limite inférieure l'appareil est représentatif. En d'autres termes, il s'agit de déterminer le « bruit de fond » des détecteurs (électromètres). Ainsi, l'appareil a été exposé à de l'air exempt de particules. A partir des courants relevés sur le filtre ainsi que sur les grilles de diffusion, la limite de quantification est égale à 10 fois l'écart type du signal.

Les expérimentations conduisent à une limite de quantification est égale à 1.2 fA. En-deçà de cette limite, les valeurs ne seront pas prises en compte dans le traitement des données.

4.1.2. Temps de réponse

Tout appareil de mesure a un temps de réponse, aussi petit soit-il. Il s'agit du temps mis pour atteindre une valeur constante suite à une variation de type échelon. Ce temps varie beaucoup selon les appareils. Pour mesurer ce temps de réponse, le montage représenté sur la Figure 14 a été réalisé.

Le protocole associé est le suivant :

1. Vanne 1 ouverte : mesure du zéro ;
2. Vanne 1 fermée et vanne 2 ouverte : le signal change brusquement et, au bout d'un certain temps, atteint une valeur stable (croissance du signal) ;
3. Vanne 2 fermée et vanne 1 ouverte : retour aux conditions initiales (décroissance du signal).

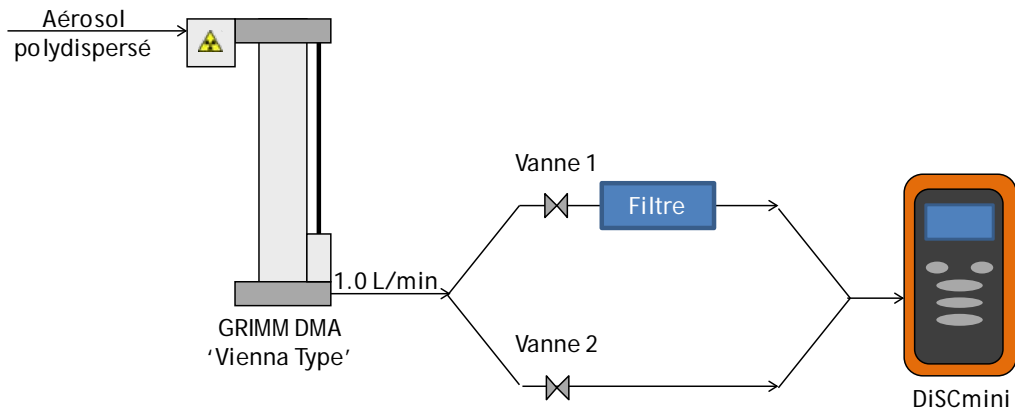


Figure 14 : Schéma du montage pour analyser le temps de réponse du DiSCmini

Le cas le plus défavorable a été choisi en retenant la valeur du temps de réponse la plus importante. Le graphe correspondant est représenté sur la Figure 15.

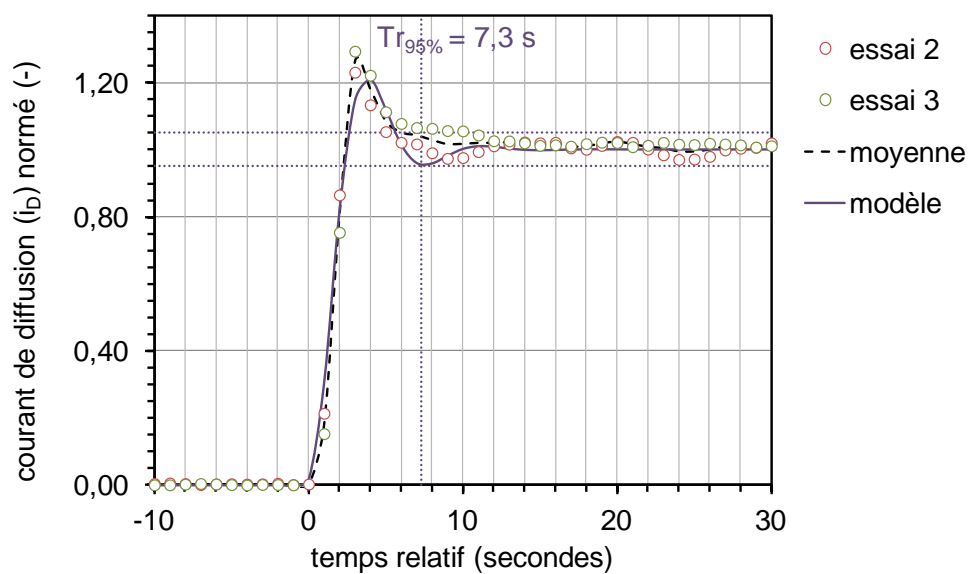


Figure 15 : Courant de diffusion normalisé en fonction du temps relatif

Un modèle du 2^{ème} ordre résonnant a été choisi pour décrire le comportement observé. L'ajustement réalisé avec Excel a ensuite permis de déterminer le temps de réponse à 95 % à partir des paramètres ajustés :

$$t_{n\%} = \frac{1}{\zeta \cdot \omega} \cdot \ln\left(\frac{100}{n}\right) \Rightarrow t_{95\%} = 7,3 \text{ secondes}$$

4.2. Etude des performances du DiSCmini vis-à-vis d'aérosols d'essais monodispersés

La Figure 16 présente les résultats expérimentaux obtenus pour des aérosols d'essais monodispersés, en termes de diamètre de particules (haut) et de concentration en nombre (bas).

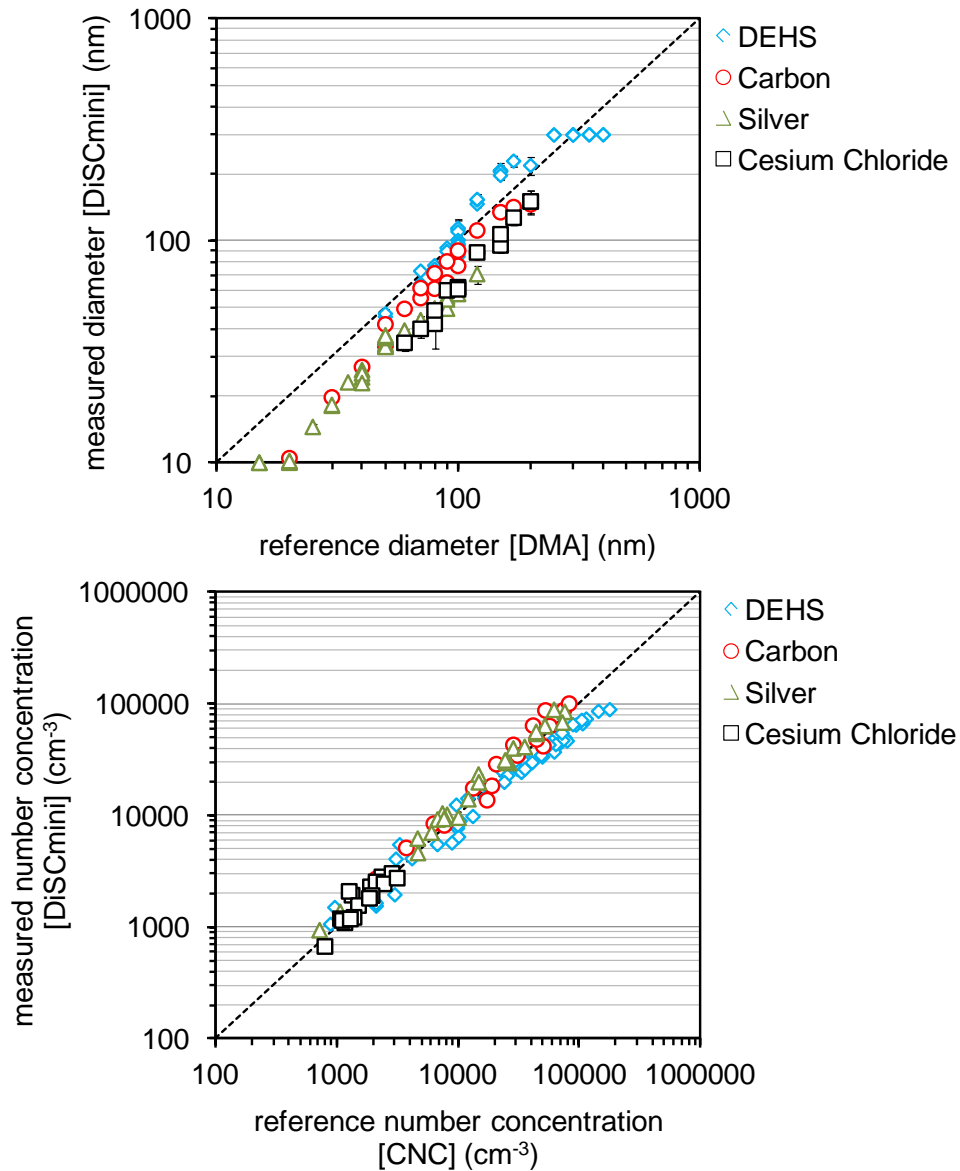


Figure 16 : Résultats expérimentaux obtenus pour les aérosols monodispersés

Les données représentées sur la Figure 16 correspondent à des moyennes observées sur plusieurs répétitions. Evidemment, l'intervalle de confiance associé prend en compte la dispersion des différentes valeurs.

On peut noter un bon accord entre les mesures du DiSCmini et les mesures de référence (DMA, CNC). Toutes substances confondues, les écarts relatifs moyens sont - 16% et + 2% pour le diamètre de particules et la concentration en nombre, respectivement, avec des écarts maximaux de $\pm 38\%$ sur le diamètre et jusqu'à 65% pour la concentration en nombre. Des résultats similaires ont été reportés par Mills *et al.* [29] sur des aérosols monodispersés avec un diamètre mesuré en accord avec la mesure de référence à $\pm 29\%$, tandis que des écarts jusqu'à + 101% avaient été obtenus sur les concentrations en nombre.

En outre, une légère tendance à sous-estimer la taille des particules pour des diamètres inférieurs à 40 nm peut être remarquée. Dans cette gamme de taille ($d_m \leq 40$ nm), l'écart relatif moyen entre le diamètre mesuré par le DiSCmini et la référence est de - 37%.

De plus, dès lors que la taille des particules sélectionnées est supérieure à environ 250 nm, le diamètre reporté par le DiSCmini est systématiquement 300 nm, ce qui correspond à la limite haute de sa gamme. Cette observation suggère que le rapport des courants i_F/i_D , qui est à l'origine de la détermination de la taille des particules au sein de l'instrument, atteint un plateau au-delà d'un rapport i_F/i_D de 6,5. La limite inférieure du DiSCmini est de 10 nm, elle est atteinte pour un rapport i_F/i_D inférieur à 0,3. La corrélation entre le rapport des courants mesurés et le diamètre des particules a été vérifiée, comme le montre la Figure 17.

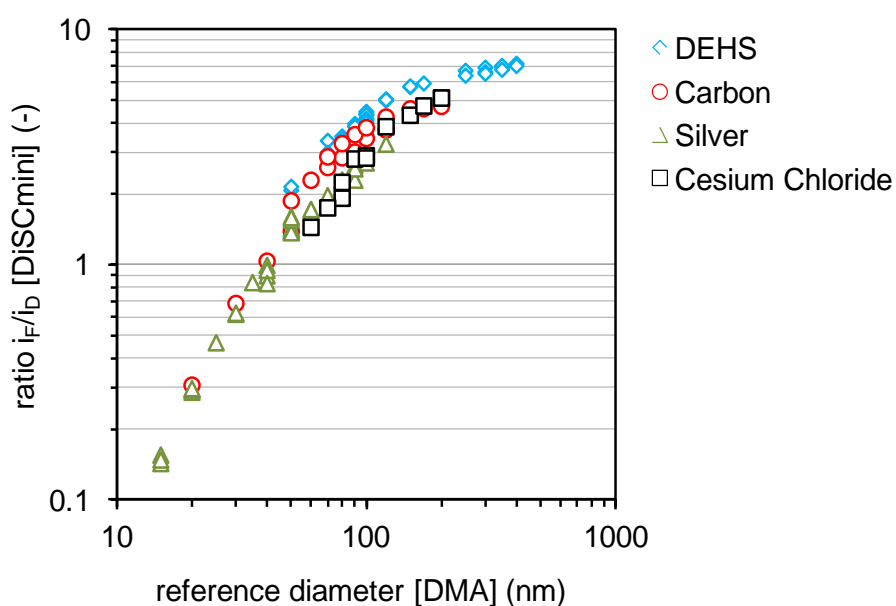


Figure 17 : Evolution du rapport des courants avec la taille des particules sélectionnées

Une analyse statistique des données présentée sur la Figure 18 montre que les mesures du DiSCmini se situent à $\pm 30\%$ par rapport aux mesures de référence (intervalle indiqué par le fabricant) dans 60% et 70% des cas pour les diamètres et concentrations en nombre, respectivement.

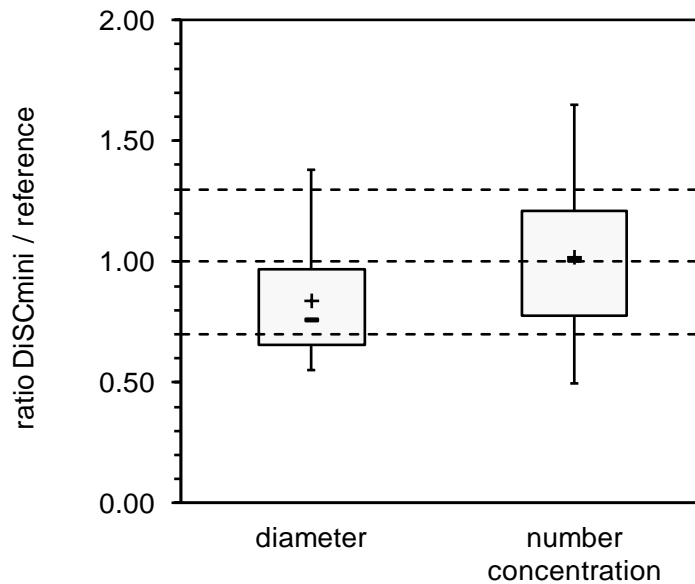


Figure 18 : Représentation statistique (boîte à moustaches) des ratios expérimentaux obtenus pour les aérosols monodispersés (n = 108)

4.3. Etude des performances du DiSCmini vis-à-vis d'aérosols d'essais polydispersés

La Figure 19 présente les résultats expérimentaux obtenus pour des aérosols d'essais polydispersés, en termes de diamètre de particules (haut) et de concentration en nombre (bas).

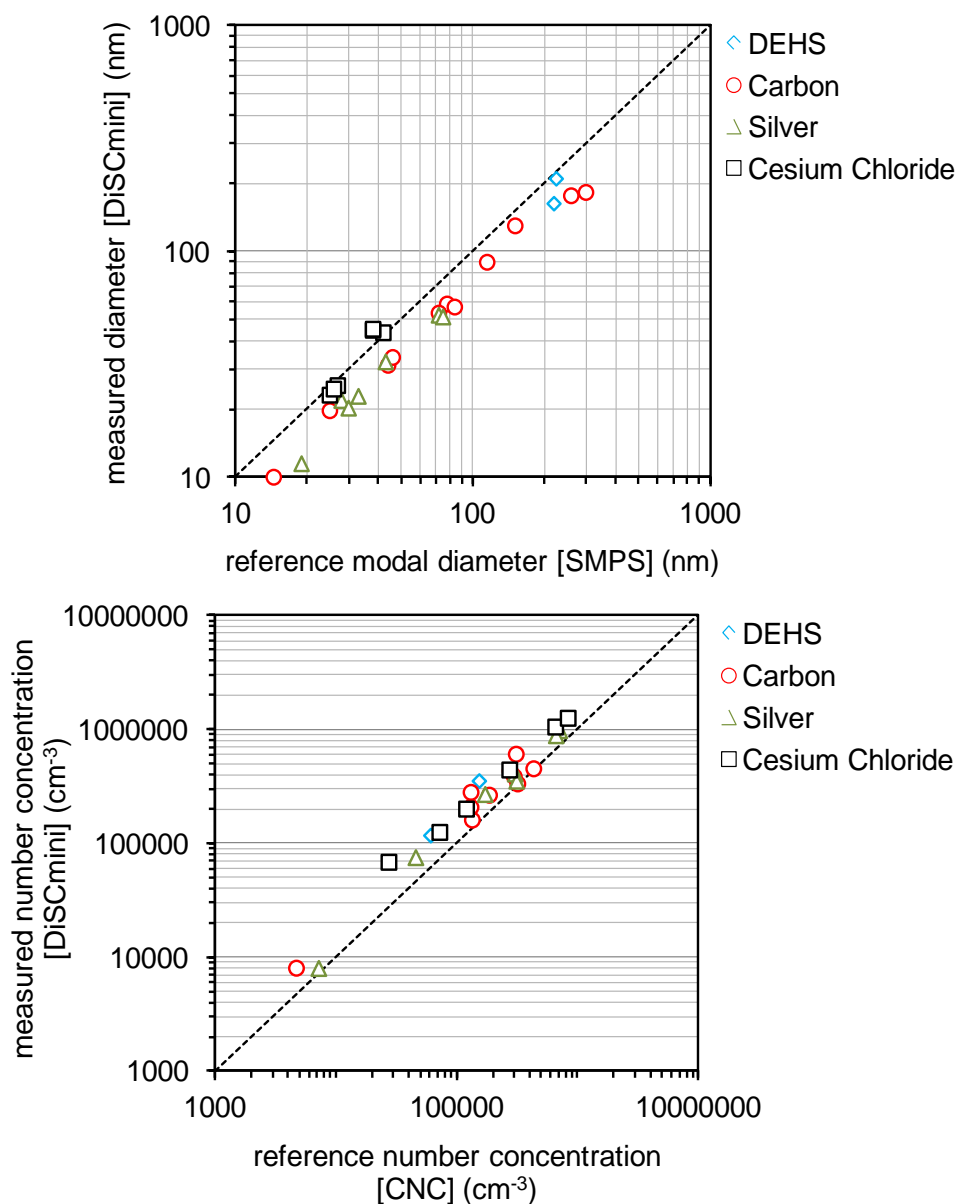


Figure 19 : Résultats expérimentaux obtenus pour les aérosols polydispersés

Les résultats suggèrent que le DiSCmini sous-estime le diamètre moyen des particules, ce qui conduit à une surestimation de la concentration en nombre correspondante. Les écarts relatifs entre le diamètre mesuré et le diamètre de référence varient de - 40% à + 19%,

avec une moyenne de - 20%. Au contraire, l'écart relatif moyen entre les concentrations en nombre de particules est de + 55%, avec un maximum de + 147%.

L'étude en laboratoire menée par Mills *et al.* [29] a mis en évidence des différences significatives, pouvant atteindre 80%, entre le diamètre de particule donné par le DiSCmini et le diamètre de référence issu de la mesure SMPS entre 100 et 200 nm. Leurs travaux indiquent une surestimation du diamètre des particules par le DiSCmini. Les concentrations en nombre présentent des écarts relatifs de ± 21 % par rapport aux données SMPS, quelle que soit la substance étudiée, dans une gamme allant de 500 à 50 000 #/cm³.

Meier *et al.* [33] ont également montré des écarts entre DiSCmini et SMPS, dans une gamme acceptable entre - 23 % et 2 %. Une analyse plus poussée de leurs données expérimentales indique une sous-estimation de la concentration en nombre des particules par le DiSCmini.

Enfin, il ressort des travaux menés par Asbach *et al.* [30] sur des aérosols de morphologie et composition variables que les écarts relatifs entre DiSCmini et instruments pris comme référence se situent entre - 8 % et + 25 %. La morphologie des particules semble jouer un rôle important dans la réponse du DiSCmini ; ceci n'a pas été mis en évidence dans nos travaux.

Ces résultats sont en accord avec la spécification du fabricant dans 70% et 25% des cas, pour le diamètre des particules et la concentration en nombre, respectivement, comme le montre la Figure 20.

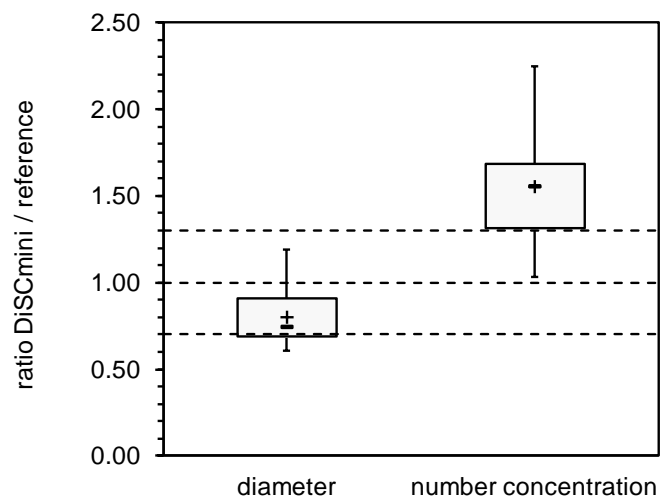


Figure 20 : Représentation statistique (boîte à moustaches) des ratios expérimentaux obtenus pour les aérosols polydispersés (n = 24)

Rappelons que la calibration de l'instrument est réalisée en fixant l'écart-type géométrique (ETG) de la distribution à 1,7. Ainsi, lorsque l'ETG est sensiblement différent de cette valeur, des écarts importants peuvent être observés, aussi bien sur la valeur du diamètre moyen des particules que sur leur concentration en nombre, comme cela avait déjà été montré dans des travaux précédents portant sur le meDiSC [17].

5. Conclusion

Cette étude expérimentale en laboratoire visait à caractériser les performances d'un instrument de mesure d'aérosols de particules submicroniques, le DiSCmini. Le dispositif, basé sur la diffusion de charge et la détection électrique, renvoie en temps réel le diamètre moyen et la concentration en nombre des particules dispersées dans l'air, et constitue un candidat intéressant pour le suivi en mode individuel ou à poste fixe des profils d'exposition aux aérosols submicroniques.

Dans un premier temps, sa limite de quantification a été déterminée aux environs de 10^3 cm^{-3} . Son temps de réponse de l'ordre de 7 secondes le rend adéquat pour un grand nombre de situations de travail.

En second lieu, des aérosols monodispersés ont été produits dans une gamme entre 15 et 400 nm pour quatre natures de particules. Les résultats indiquent une bonne corrélation entre les mesures du DiSCmini et les mesures de référence, avec une tendance à sous-estimer le diamètre des particules en-deçà de 40 nm.

Ensuite, les performances de l'instrument vis-à-vis d'aérosols polydispersés ont été étudiées. Une sous-estimation quasiment systématique du diamètre reporté, conduisant à une surestimation de la concentration en nombre des aérosols, a été notée.

Les données mesurées par le DiSCmini ne sont pas toutes dans les spécifications de $\pm 30\%$; malgré cela, l'ensemble des résultats expérimentaux se trouve dans l'ordre de grandeur attendu. A noter que le DiSCmini n'est ni un spectromètre / granulomètre, ni un compteur de particules.

Parmi les limites majeures de l'appareil, la gamme de taille limitée le rend inapproprié seul lorsque les aérosols contiennent des particules au-delà de 700 nm ; il est donc recommandé de l'utiliser en complément d'autres techniques (par exemple des compteurs optiques de particules) lorsqu'une gamme de taille plus large nécessite d'être couverte [8] (cas de la manipulation de nanomatériaux sous forme de poudre par exemple). Enfin, le DiSCmini n'est pas spécifique : il ne permet pas de distinguer les particules émises par un procédé de celles provenant de l'aérosol de fond [34]. Cependant, il peut être très utile dans le but d'identifier et de localiser des sources de particules, ainsi que pour quantifier les émissions liées à différentes tâches ou opérations.

Compte tenu des éléments fournis dans cette étude, qui complètent ceux déjà publiés [29, 30], il peut être maintenant considéré que les performances du DiSCmini dans des conditions contrôlées en laboratoire sont bien connues. Les données issues de l'utilisation du DiSCmini sur le terrain étant encore peu nombreuses [32-34], des études doivent désormais être menées dans ce sens.

6. Références

- [1] BROUWER D., VAN DUUREN-STUURMAN B., BERGES M., JANKOWSKA E., BARD D., & MARK D. - From workplace air measurement results towards estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J. Nanopart. Res.*, 2009, **11**, 1867-1881.
- [2] BROUWER D. - Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces. *Toxicology*, 2010, **269**, 120-127.
- [3] KUHNBUSCH T., ASBACH C., FISSAN H., GÖHLER D., & STINTZ M. - Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. *Part. Fiber Toxicol.*, 2011, **8**, 22.
- [4] RAMACHANDRAN G., OSTRAT M., EVANS D. E., METHNER M. M., O'SHAUGHNESSY P., D'ARCY J., *et al.* - A strategy for assessing workplace exposures to nanomaterials. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2011, **8**, 673-685.
- [5] WITSCHGER O., LE BIHAN O., REYNIER M., DURAND C., MARCHETTO A., ZIMMERMANN E., *et al.* - Préconisations en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en oeuvre des nanomatériaux. *Hygiène et Sécurité au Travail*, 2012, **226**, 41-55.
- [6] METHNER M., HODSON L., & GERACI C. - Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials - part A. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2010, **7**, 127-132.
- [7] OSTRAT M. L., THORNBURG J. W., & MALLOY Q. G. J. - Measurement strategies of airborne nanomaterials. *Environ. Eng. Sci.*, 2013, **30**, 126-132.
- [8] BAU S., WITSCHGER O., GALLAND B., & MARTIN P. - Métrologie en temps réel de substances chimiques au poste de travail: intérêts et limites. *Hygiène et Sécurité au Travail*, 2015, **239**, 6-10.
- [9] STABILE L., CAUDA E., MARINI S., & BUONANNO G. - Metrological assessment of a portable analyzer for monitoring the particle size distribution of ultrafine particles. *Ann. Occup. Hyg.*, 2014, **58**, 860-876.
- [10] LESKINEN J., JOUTSENSAARI J., LYRÄNEN J., KOIVISTO J., RUUSUNEN J., JÄRVELÄ M., *et al.* - Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *J. Nanopart. Res.*, 2012, **14**, 718-733.
- [11] WOO K. S., CHEN D. R., PUI D. Y. H., & WILSON W. E. - Use of continuous measurements of integral aerosol parameters to estimate particle surface area. *Aerosol Sci. Technol.*, 2001, **34**, 57-65.
- [12] MAYNARD A. D. - Estimating aerosol surface-area from number and mass concentration measurements. *Ann. Occup. Hyg.*, 2003, **47**, 123-144.
- [13] BAU S., WITSCHGER O., GENSDARMES F., & THOMAS D. - Determining the count median diameter of nanoaerosols by simultaneously measuring their number and lung deposited surface area concentrations. *J. Nanopart. Res.*, 2013, **15**, 2104.

- [14] WITSCHGER O. - Monitoring nanoaerosols and occupational exposure, in *Nanoethics and nanotoxicology*, eds. Houdy, P., Lahmani, M., & Marano, F. (Springer Verlag, Berlin Heidelberg), pp. 163-199.
- [15] FIERZ M., HOULE C., STEIGMEIER P., & BURTSCHER H. - Design, calibration, and field performance of a Miniature Diffusion Size Classifier. *Aerosol Science and Technology*, 2011, 45, 1-10.
- [16] FIERZ M., BURTSCHER H., STEIGMEIER P., & KASPER M. - Field measurement of particle size and number concentration with the Diffusion Size Classifier (DiSC). *SAE Technical Paper*, 2007, 08PFL-484.
- [17] BAU S., JACOBY J., & WITSCHGER O. - Evaluation of the diffusion size classifier (meDiSC) for the real-time measurement of particle size and number concentration of nanoaerosols in the range 20-700 nm. *J. Environ. Monit.*, 2012, 14, 1014-1023.
- [18] BUONANNO G., JAYARATNE R. E., MORAWSKA L., & STABILE L. - Metrological Performances of a Diffusion Charger Particle Counter for Personal Monitoring. *Aerosol Air Qual. Res.*, 2014, 14, 156-167.
- [19] VOSBURGH D. J. H., KU B. K., & PETERS T. M. - Evaluation of a Diffusion Charger for measuring aerosols in a workplace. *Ann. Occup. Hyg.*, 2014, in press, doi:10.1093/annhyg/met1082.
- [20] BAU S., ZIMMERMANN B., PAYET R., & WITSCHGER O. - Etude en laboratoire des performances du DiSCmini pour différents aérosols mono- et polydispersés dans une gamme de 15 à 400 nm. 30ème congrès français sur les aérosols, 2015, Paris.
- [21] BAU S., ZIMMERMANN B., PAYET R., & WITSCHGER O. - Laboratory study of the performance of the miniature diffusion size classifier (DiSCmini) for analyzing different aerosols in the range 15-400 nm. The 8th international symposium on modern principles of air monitoring and biomonitoring (AIRMON), 2014, Marseille.
- [22] BAU S., ZIMMERMANN B., PAYET R., & WITSCHGER O. - Laboratory study of the performance of the miniature Diffusion Size Classifier (DiSCmini) for various aerosols in the 15-400 nm range. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 2015, 17, 261-269.
- [23] MATTER AEROSOL - *DiSCmini instruction manual Rev. 1.10*, 2012.
- [24] ISO - 12901-2: Nanotechnologies — occupational risk management applied to engineered nanomaterials, 2012.
- [25] FIERZ M. - miniDiSC application note #4: on measured and calculated values. <http://fierz.ch/minidisc/pdf/miniDiSCApplicationNote4.pdf> (juillet 2015).
- [26] FIERZ M. - <http://fierz.ch/minidisc/> (juillet 2015)
- [27] CHENG Y.-S. - Condensation detection and diffusion size separation techniques, in *Aerosol Measurement: principles, techniques and applications* eds. Baron, P. A. & Willeke, K. (John Wiley and Sons, New York), pp. 569-601.
- [28] ALONSO M., ALGUACIL F. J., SANTOS J. P., JIDENKO N., & BORRA J. P. - Deposition of ultrafine aerosol particles on wire screens by simultaneous diffusion and image force. *J. Aerosol Sci.*, 2007, 38, 1230-1239.
- [29] MILLS J. B., PARK J. H., & PETERS T. M. - Comparison of the DiSCmini aerosol monitor to a handheld condensation particle counter and a scanning mobility particle sizer for submicrometer sodium chloride and metal aerosols. *J. Occup. Environ. Hyg.*, 2013, 10, 250-258.

- [30] ASBACH C., KAMINSKI H., VON BARANY D., KUHLBUSCH T. A. J., MONZ C., DZIUROWITZ N., *et al.* - Comparability of portable nanoparticle exposure monitors. *Ann. Occup. Hyg.*, 2012, **56**, 606-621.
- [31] MILLS J. B. - Evaluation of the DiSCmini personal aerosol monitor for submicrometer sodium chloride and metal aerosols, 2013, University of Iowa.
- [32] KIM B., KIM H., & YU I. J. - Assessment of nanoparticle exposure in nanosilica handling process: including characteristics of nanoparticles leaking from a vacuum cleaner. *Industrial Health*, 2014, **52**, 152-162.
- [33] MEIER R., CLARK K., & RIEDIKER M. - Comparative testing of a Miniature Diffusion Size Classifier to assess airborne ultrafine particles under field conditions. *Aerosol Sci. Technol.*, 2013, **47**, 22-28.
- [34] OH S., KIM B., & KIM H. - Comparison of nanoparticle exposures between fumed and sol-gel nano-silica manufacturing facilities. *Industrial Health*, 2014, **52**, 190-198.
- [35] JACOBY J., BAU S., & WITSCHGER O. - CAIMAN: a versatile facility to produce aerosols of nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, **304**, 012014.
- [36] SABROSKE K. R., HOYING D. A., & RABE D. C. - *Laskin nozzle particle generator*, 1996, US patent number 5 498 374.

Résumé

En plus de la composition chimique, la taille des particules et la concentration sont parmi les principaux paramètres utilisés pour caractériser l'exposition aux nanoparticules dispersées dans l'air. Pour évaluer les expositions professionnelles, l'utilisation d'instruments de mesure en temps réel sont recommandés dans les stratégies récentes publiées. Parmi les dispositifs portables individuels permettant d'évaluer l'exposition aux aérosols de nanoparticules en milieu de travail, le DiSCmini (Matter Aerosol AG, Suisse) a été identifié comme un candidat potentiel. Ce appareil permet de mesurer la concentration de nanoparticules dans l'air et la taille moyenne des particules avec une bonne résolution temporelle.

Des nanoaérosols de test monodispersés et polydispersés, de composition chimique et de morphologie variables, ont été produits en laboratoire en utilisant l'installation CAIMAN, couvrant une gamme de tailles de particules entre 15 et 400 nm et de concentration en nombre allant de 700 à 840 000 cm⁻³. Les aérosols ont été utilisés pour étudier le comportement du DiSCmini en comparant les données expérimentales aux données de référence.

Malgré une légère tendance à sous-estimer la taille des particules, tous les diamètres de particules et concentrations en nombre mesurés ont été obtenus dans le même ordre de grandeur que les données de référence.

Abstract

In addition to chemical composition, particle concentration and size are among the main parameters used to characterize exposure to airborne ultrafine or nanoparticles. To assess occupational inhalation exposure, real-time instruments are recommended in the recent strategies published. Among portable devices for personal exposure assessment in the workplace, the DiSCmini (Matter Aerosol AG, Switzerland) has been identified as a potential candidate with its capacity to measure the airborne nanoparticle concentration and average particle size with good time-resolution.

Monodisperse and polydisperse test nanoaerosols of varying composition and morphology were produced in the laboratory using the CAIMAN facility. These aerosols covered a range of particle sizes between 15 and 400 nm and number concentrations from 700 to 840,000 cm⁻³. The aerosols were used to investigate the behavior of the DiSCmini, comparing experimental data to reference data.

In spite of a slight tendency to underestimate particle size, all particle diameters and number concentrations measured were in the same order of magnitude as reference data.