

Notes techniques

UNE NOUVELLE MÉTHODOLOGIE POUR VÉRIFIER LES COMPTEURS DE NOYAUX DE CONDENSATION

Les compteurs de noyaux de condensation, instruments de mesure en temps réel de la concentration en nombre des particules submicroniques dispersées dans l'air, présentent de nombreux avantages. Afin de vérifier les performances des instruments disponibles sur le marché, l'INRS a mis au point une méthode, le dispositif de contrôle des compteurs. Cet article en présente le fonctionnement, les avantages et un exemple d'application.

SÉBASTIEN
BAU,
RAPHAËL
PAYET,
OLIVIER
WITSCHGER
INRS,
département
Métrologie
des polluants

Du fait de la diversité de particules dispersées dans l'air des lieux de travail (aérosols), une grande variété d'instruments de mesure a été développée. Les intérêts et limites de la métrologie en temps réel pour la prévention des risques liés à l'exposition professionnelle aux substances chimiques ont fait l'objet d'un article précédent [1]. L'aérosol auquel un salarié est exposé à son poste de travail est un mélange complexe de particules présentant une grande diversité (forme, taille, morphologie, composition, etc.). Seule une partie de cet aérosol, l'aérosol cible (par exemple, des particules émises par un procédé d'extrusion), demande à être mesurée et caractérisée, contrairement à l'aérosol de fond (résultant de sources diffuses telles que les émissions de moteurs ou encore la ventilation mécanique).

Il est important de rappeler qu'à ce jour, les instruments à visée terrain, portables, ne permettent en aucun cas d'accéder à la nature chimique des particules qu'ils prélèvent et détectent. Par conséquent, la détermination de la composition chimique des particules qui constituent les aérosols demeure l'un des paramètres-clés dans l'évaluation des risques. À cette fin, la concentration des particules qui constituent les aérosols demande également à être déterminée.

En France, les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) sont fondées sur la concentration massique des polluants [2], excepté pour le cas des fibres. Toutefois, en l'absence de consensus sur la ou les grandeurs déterminant la toxicité des aérosols submicroniques [3], le critère de la concentration en nombre a émergé et a été intégré aux stratégies de mesurage des émissions/expositions

établies récemment, notamment en France [4]. Outre les limites en termes de gammes de taille et de niveaux de concentration, les instruments de mesure de la concentration en nombre des particules submicroniques dispersées dans l'air, portables et d'une mise en œuvre aisée, présentent de nombreux avantages. S'ils ne permettent pas de réaliser une évaluation de l'exposition individuelle d'un salarié à son poste de travail, ils offrent néanmoins la possibilité de réaliser des études de postes, où des profils temporels et spatiaux de concentration peuvent être déterminés. Ainsi, ces appareils présentent un intérêt pour la mise en évidence des sources de particules, des tâches exposantes ou encore des pics d'exposition. Ils sont également d'utilisation pertinente lorsqu'il s'agit de réaliser des visites préalables à des campagnes de mesurage afin de pouvoir mettre en place la stratégie de prélèvement optimale dans un environnement professionnel donné. Enfin, ils se révèlent utiles à des fins de validation de systèmes de protection collective ou individuelle.

Il est donc attendu que l'utilisation de ces appareils à lecture directe se démocratise. Préalablement à un véritable déploiement en hygiène du travail, il est nécessaire que soient développés et testés des méthodes destinées à vérifier les performances des instruments, des modes opératoires pertinents pour les utilisateurs, ainsi que des outils d'interprétation des données adaptés aux mesurages effectués sur le terrain. Dans cet article, nous présentons un nouveau dispositif pour l'étude en laboratoire des performances de compteurs de noyaux de condensation (CNC) pour la mesure de la concentration en nombre des aérosols submicroniques.

RÉSUMÉ

La mesure en temps réel de la concentration en nombre des particules submicroniques dispersées dans l'air repose sur l'utilisation des compteurs de noyaux de condensation (CNC). Leur mise en œuvre dans des environnements professionnels est relativement aisée et présente de nombreux avantages. Bien que ces appareils ne permettent pas de déterminer

la nature des particules mesurées ni d'évaluer l'exposition individuelle d'un salarié à son poste de travail, il est légitime de penser que leur utilisation croîtra au cours des années à venir. Ce déploiement doit cependant s'accompagner du développement de protocoles de vérification et d'outils d'interprétation adaptés. Cet article présente un

nouveau dispositif pour l'étude en laboratoire des performances de CNC et rassemble les données obtenues sur 14 appareils conçus pour un usage de terrain. Des premiers éléments concernant l'impact des réponses obtenues sur l'interprétation des séries temporelles sont également apportés.

A new methodology for verifying condensation nucleus counters

Real-time measurement of the number concentration of airborne submicron particles is based on the use of condensation nucleus counters (CNC). Using them in occupational environments is relatively easy and offers many advantages. Although CNC do not make it possible to either determine the type of particles

measured or to assess the personal exposure of a worker at its work station, it can be legitimately thought that their use will grow over the coming years. However, this growth shall be accompanied by the development of appropriate verification protocols and interpretation tools. This article presents a new test bench

for studying the performance of CNC in the laboratory and provides experimental data obtained on 14 instruments designed for workplace use. Preliminary elements concerning the impact of the responses obtained on the interpretation of time series are also given.

Les instruments de mesure de la concentration en nombre des particules

La mesure de la concentration en nombre des particules submicroniques dispersées dans l'air repose sur l'utilisation de compteurs de noyaux de condensation (CNC). Ces appareils sont fondés sur la détection optique de particules ayant été artificiellement grossies à la suite de la condensation d'une vapeur adsorbée à leur surface. Ils reportent ainsi en temps réel la concentration en nombre des particules de taille comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres (Cf. Encadré). La plupart des CNC sont des instruments transportables, quelques-uns sont portables. Toutefois, les CNC ne donnent d'indications ni sur la nature des particules ni sur leur taille. Il est important de noter que l'ensemble de la fraction alvéolaire des aérosols (particules inférieures à 10 µm) peut être couvert par l'utilisation combinée d'un CNC et d'un compteur optique de particules. Avant de mettre en œuvre ces instruments dans des environnements professionnels variés et rendre compte de leur utilité dans des campagnes de mesures d'exposition, il convient donc de produire au préalable des connaissances robustes sur l'intercomparabilité des CNC en laboratoire. De plus, les travaux doivent permettre l'élaboration de modes opératoires pertinents pour les utilisateurs, intégrant notamment des protocoles pour la

vérification des instruments. Ce travail ne vise pas à proposer des méthodes d'étalonnage ou de calibrage des CNC telles qu'elles peuvent être décrites dans la norme ISO 27891 [5]. En revanche, l'objectif de cette étude consiste à élaborer des outils permettant de vérifier en laboratoire des CNC par comparaison à la mesure réalisée en parallèle par un CNC de référence, en accord avec les recommandations issues de la norme européenne [6]. La mesure de référence est effectuée au moyen d'un CNC stationnaire, demeurant au laboratoire, étalonné périodiquement, et dont les performances sont indépendantes de la nature des particules (par exemple, dont le fluide de condensation est insensible au caractère hydrophobe des particules).

Le dispositif de contrôle des compteurs (DCC)

La génération d'aérosols d'essai maîtrisés constitue une étape préliminaire indispensable en vue d'étudier les performances des CNC. Un dispositif de génération d'aérosol par un processus d'évaporation/condensation de gouttelettes de DEHS (diéthyl-hexyl-sebacate, C₂₆H₅₀O₄, n°CAS 122-62-3) a été développé par une équipe allemande de l'Institut Fraunhofer [8] à des fins de vérification. Il permet d'obtenir un aérosol maîtrisé, répétable et reproductible au-delà d'une heure de génération, et dont la caractérisation (distribution granulométrique,



ENCADRÉ

ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LES PERFORMANCES DES CNC

Les performances des CNC ont fait l'objet d'études menées aussi bien en laboratoire que sur le terrain; des travaux portant sur leur calibrage restent néanmoins d'actualité.

Une bonne connaissance des plages d'utilisation des CNC est primordiale pour l'interprétation des résultats. Pour cela, l'utilisateur doit connaître les caractéristiques intrinsèques de l'appareil, que sont:

- son efficacité de détection à 50 %, correspondant au diamètre des particules pour lequel un CNC compte une particule sur deux. Ce paramètre est généralement compris entre 2 nm et 20 nm. Il convient de préciser qu'en

l'absence d'éléments relatifs à la distribution granulométrique de l'aérosol, l'efficacité de détection ne peut pas être prise en compte dans la valeur de la concentration reportée par l'appareil;

- son temps de réponse, qui traduit le temps mis par un CNC pour atteindre 95 % de la concentration finale à la suite d'une variation de celle-ci;
- ses modes de comptage, qui sont généralement au nombre de deux: un mode impulsif pour les faibles concentrations (< 10³ particules/cm³, notée #/cm³) où chaque particule est détectée individuellement, et un mode

photométrique (jusqu'à 10⁷ #/cm³) où la concentration en nombre est obtenue à partir de l'intensité totale de la lumière diffusée. Il est à noter que les modèles de CNC les plus récents utilisent une dilution interne à l'instrument de façon à privilégier le mode de comptage impulsif, qui correspond à la mesure de concentration la plus précise.

Un tableau regroupant les caractéristiques techniques d'un ensemble de 17 CNC (liste non exhaustive) disponibles sur le marché est proposé [7].

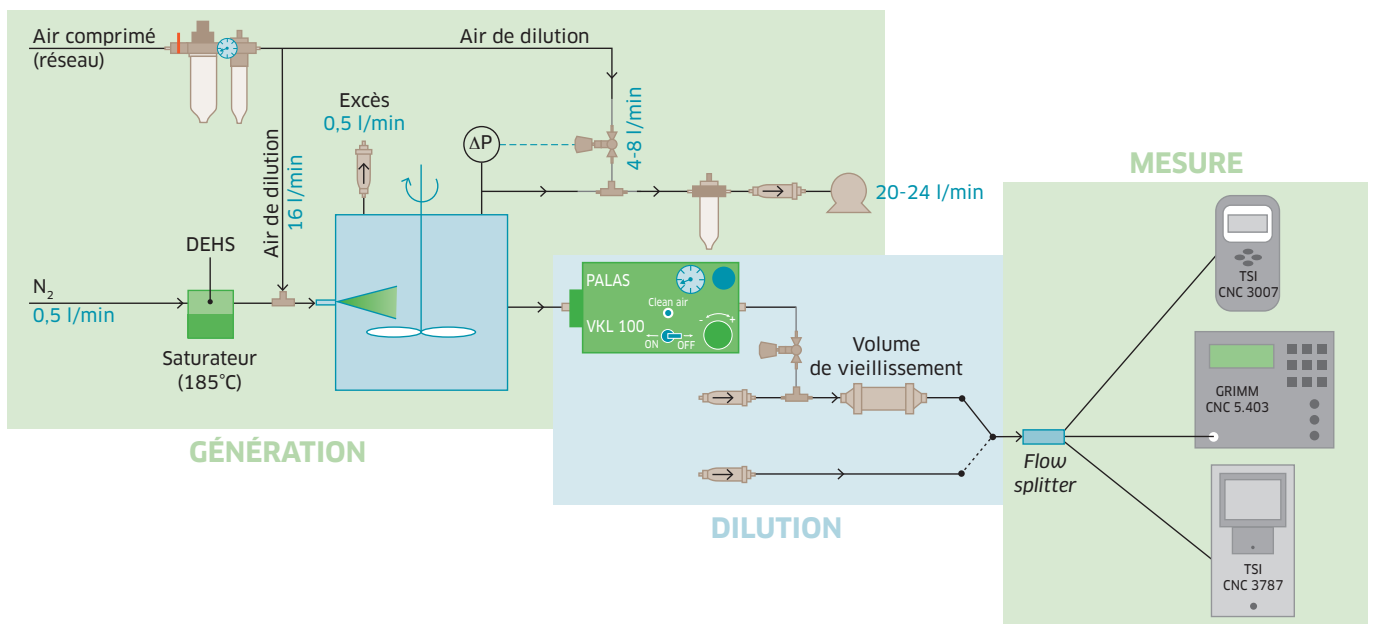
concentration, stabilité, reproductibilité) a fait l'objet d'une publication [9].

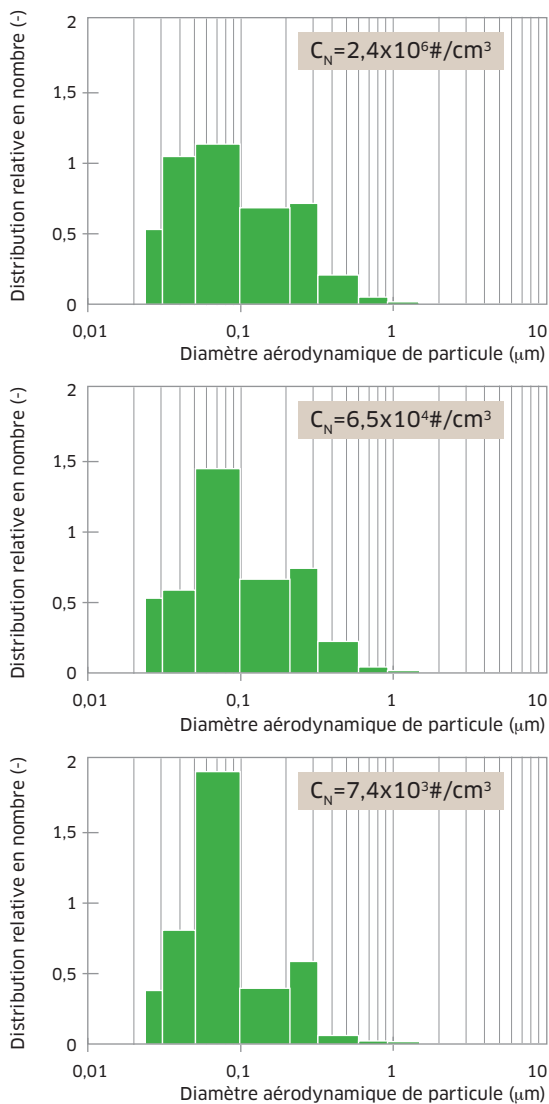
Utilisé en association avec un compteur de référence et une ligne d'échantillonnage et de dilution adaptée, cet ensemble, dénommé dispositif de contrôle des compteurs (DCC), est désormais employé en routine au laboratoire de Métrologie des aérosols de l'INRS. Une procédure a par ailleurs été mise en place; elle décrit aussi bien la réalisation des expérimentations que le traitement statistique des données obtenues [7]. Un schéma de principe du DCC est proposé dans la figure 1. Ce dispositif comporte sur sa partie gauche la génération de

l'aérosol, lequel est ensuite dilué (VKL100, PALAS), puis acheminé vers un volume de vieillissement au sein duquel une seconde dilution, réglée manuellement par l'ajout d'air filtré, est opérée. Enfin, les particules sont réparties vers les différents instruments de mesure par l'intermédiaire d'un diviseur de débit (*flow splitter* 3708, TSI).

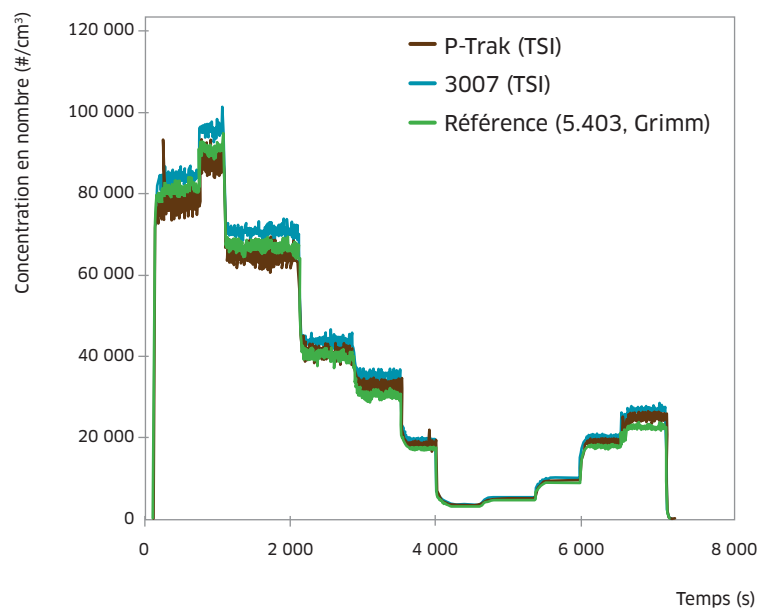
Ainsi, le DCC offre la possibilité de vérifier l'aptitude d'un CNC à mesurer la concentration en nombre d'un aérosol maîtrisé sur une large gamme de concentrations couvrant quatre ordres de grandeur (10² - 10⁶ #/cm³). Il est à noter que la nature solide ou liquide de l'aérosol d'essai n'affecte pas les résultats

↓ FIGURE 1
Schéma de fonctionnement du dispositif de contrôle des compteurs (DCC).





obtenus, contrairement à sa distribution granulométrique. Pour le cas du DCC, cette dernière demeure globalement stable en fonction de la concentration totale en nombre; elle couvre une plage de tailles qui s'étend de 10 nm à environ 2 μm, correspondant ainsi à la gamme de mesure de la plupart des CNC [7]. À titre d'exemple, la figure 2 présente les distributions granulométriques des aérosols d'essai pour trois niveaux de concentration totale; ces distributions mettent en évidence que le diamètre médian en nombre est invariablement de l'ordre de 80 à 90 nm, avec toutefois une légère augmentation de la fraction de particules comprises entre 30 et 100 nm pour les concentrations les plus faibles. Ainsi, au moyen du DCC, la vérification des CNC pourra être réalisée périodiquement ou préalablement à une campagne de mesurage sur le terrain. En parallèle, il convient de noter que la mise en œuvre du DCC permet également de fournir des éléments relatifs à l'intercomparaison de différents modèles de CNC, ce qui constitue un point-clé dans l'interprétation de données de terrain.



Exemple d'application du DCC

Un exemple typique de mise en œuvre du DCC sur deux CNC étudiés par rapport à un CNC de référence est proposé dans la figure 3. Les deux CNC à vérifier sont portables et conçus pour des campagnes de mesurage en environnement professionnel. Pour cet exemple, les niveaux de concentration en nombre ont été variés entre 3100 #/cm³ et 91000 #/cm³ au cours de l'essai, selon le CNC de référence Grimm modèle 5.403.

Ce type de série est réalisé de manière à ce que, pour chaque CNC étudié, au moins 20 périodes de mesure de la concentration présentent un coefficient de variation inférieur à 5% (défini par le rapport entre l'écart-type et la moyenne de la concentration en nombre sur l'intervalle de temps considéré). Pour chaque niveau de concentration est calculé le rapport entre la concentration mesurée par l'instrument investigué et celle reportée par l'appareil de référence (en gras dans le tableau 1); l'ensemble des résultats est représenté sous forme de boîtes à moustaches [7, 9]. Ces dernières symbolisent la valeur médiane du ratio encadrée par une boîte dont les frontières correspondent aux premier et troisième quartiles; les barres indiquent l'intervalle de confiance à 95%. Les extrema sont représentés par des points.

D'un point de vue pratique, on considère que des ratios compris entre 0,8 et 1,2 sont satisfaisants (écarts relatifs inférieurs à 20%). Par ailleurs, la mise en œuvre du DCC pour la vérification d'un CNC requiert deux à trois jours d'essai, auxquels s'ajoute une journée pour le traitement des données.

Résultats de vérification de CNC

La figure 4 présente les résultats expérimentaux obtenus sur 14 CNC portables (de terrain), parmi lesquels on trouve 10 spécimens de modèles 3007

← FIGURE 2
Distributions granulométriques en fonction de la concentration totale.

↑ FIGURE 3
Exemple de profil dans le temps de CNC à différents niveaux de concentration.



TABLEAU →
Exemple de traitement de données DCC pour le profil de la figure 3: concentrations moyennes ± 2 SD et ratios correspondants par rapport à la mesure de référence pour les différents intervalles de temps considérés. Les concentrations sont exprimées en 10³ #/cm³.

INTERVALLE DE TEMPS (s)	RÉFÉRENCE		P-TRAK			3007		
					ratio			ratio
300 - 600	80,9	± 1,8	78,1	± 3,2	0,97	83,9	± 2,5	1,04
800 - 1000	90,8	± 1,7	88,2	± 3,3	0,97	95,6	± 2,4	1,05
1500 - 2000	67,0	± 1,8	65,4	± 2,9	0,98	70,7	± 2,0	1,06
2300 - 2700	40,2	± 1,7	41,1	± 1,9	1,02	43,9	± 1,7	1,09
3100 - 3400	30,7	± 1,3	33,5	± 1,9	1,09	35,5	± 1,5	1,16
3700 - 3900	17,3	± 0,4	18,6	± 1,0	1,08	19,5	± 0,7	1,13
4300 - 4500	3,1	± 0,1	3,4	± 0,2	1,10	3,6	± 0,1	1,16
4800 - 5200	4,6	± 0,1	5,1	± 0,3	1,11	5,4	± 0,2	1,17
5500 - 5800	8,9	± 0,2	9,5	± 0,4	1,07	10,1	± 0,3	1,13
6100 - 6400	17,9	± 0,5	19,4	± 1,0	1,08	20,4	± 0,6	1,14
6700 - 7000	22,6	± 0,7	25,6	± 1,3	1,13	27,0	± 0,8	1,19

(TSI), 3 spécimens de modèles P-Trak (TSI) et 1 appareil de marque Kanomax, très peu répandu sur le marché français.

On voit sur la figure 4 que tous les modèles étudiés de marque TSI fournissent une mesure satisfaisante de la concentration en nombre, comparée à la concentration de référence. En effet, les ratios médians expérimentaux obtenus se situent entre 0,92 et 1,15; les intervalles de confiance à 95% associés s'étendent sur une plage variant de 0,07 (3007 #9) à 0,19 (3007 #3).

En revanche, le CNC de marque Kanomax présente un ratio médian de 1,23, associé à l'intervalle de confiance à 95% le plus large observé, s'étalant de 0,97 à 1,31 (étendue de 0,34), ce qui reflète une faible fidélité de l'appareil étudié.

La figure 4 indique également que différents spécimens d'un même modèle de CNC peuvent avoir des comportements sensiblement différents; ceci est lié à leur étalonnage. Ainsi, l'écart relatif sur la mesure de la concentration en nombre reportée par

les CNC 3007 #2 et #9 peut atteindre 25% (ratios médians de 1,15 et 0,92, respectivement).

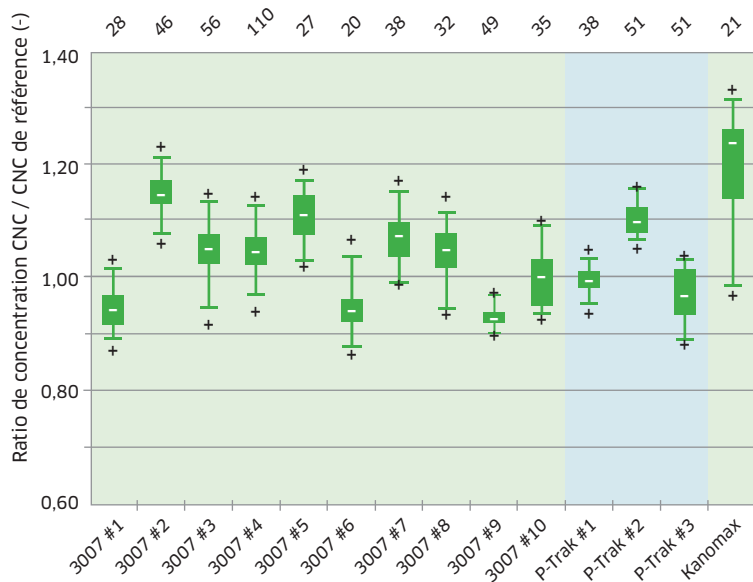
Impact de la variabilité interspécimens sur l'interprétation de données de terrain

Un autre élément essentiel, corolaire à la vérification de CNC en laboratoire, concerne ainsi les écarts de la réponse fournie par plusieurs CNC opérant en parallèle, ce qui est souvent le cas lors de campagnes de mesurages en environnement de travail. En effet, les préconisations établies en France [4] suggèrent la mise en œuvre, dans l'idéal en simultané, d'un même type d'instrument à proximité de la source de particules ainsi qu'en champ lointain.

Par conséquent, une description précise des performances des CNC est requise pour assurer une interprétation adéquate des données mesurées, qui pourra être fondée sur une analyse statistique prenant en compte les variations temporelles de l'aérosol de fond et de l'aérosol cible [10, 11].

Ainsi, bien que les ratios médians soient dans l'incertitude tolérée de ± 20%, des différences significatives entre les différents modèles de CNC peuvent conduire à des conclusions erronées lorsque les dispositifs sont utilisés en parallèle. Prenons pour exemple une situation de mesure où le CNC 3007 #2 est positionné à proximité de la source et le CNC 3007 #9 en champ lointain. La mesure d'une concentration en nombre plus importante par le CNC 3007 #2 pourrait être attribuée à une émission de particules par le procédé et ce, même en l'absence de particules supplémentaires provenant de la source d'aérosol attendue. En effet, une surestimation systématique de concentration de 25% est observée sur la base des données obtenues au moyen du DCC. À l'inverse, si le CNC 3007 #9 avait été positionné au niveau de la source d'aérosol (et le CNC 3007 #2 en champ lointain) et qu'une légère émission de particules ait eu lieu, il est probable que l'on aurait conclu à

FIGURE 4
Résultats expérimentaux de la mesure de concentration en nombre de divers CNC de terrain.



une absence d'émission au vu des seules concentrations en nombre mesurées. Par conséquent, l'interprétation des données peut être biaisée par la réponse des CNC, d'où la nécessité d'étudier leurs performances en laboratoire. Lorsque cela est possible, il conviendra donc de choisir les deux CNC ayant les performances les plus proches lors de campagnes de mesurage.

Conclusion

Les préconisations françaises en matière de mesure des expositions professionnelles aux aérosols submicroniques [4] mentionnent, entre autres, le critère de concentration en nombre comme pouvant constituer l'un des paramètres pertinents dans l'évaluation des risques d'exposition par inhalation. Les CNC offrent la possibilité de mesurer en temps réel la concentration en nombre des particules submicroniques en suspension dans l'air. Si de nombreux modèles sont désormais disponibles sur le marché, parmi lesquels des appareils portables dédiés à des mesures de terrain, la question de leurs performances reste ouverte. En particulier, l'absence d'aérosol standard en concentration en nombre, la durée d'immobilisation des appareils lors de leur étalonnage périodique chez les fabricants ou distributeurs et la gamme de concentrations alors explorée, ont conduit l'INRS à développer un dispositif de vérification des CNC. Plus précisément, le DCC permet, par comparaison à une mesure effectuée à l'aide d'un CNC de référence calibré, de décrire les performances d'un CNC en termes de mesure de la concentration en nombre d'un aérosol maîtrisé en laboratoire. À ce jour, l'INRS dispose d'un retour d'expérience sur une trentaine d'appareils (portables et stationnaires), ce qui permet d'apporter des éléments sur la variabilité inter spécimens de différents modèles de CNC.

Si les résultats pouvant être obtenus à l'aide du DCC constituent une étape importante dans la caractérisation des performances des CNC, il est délicat d'utiliser ces données en vue de corriger les concentrations en nombre mesurées car ces dernières sont notamment dépendantes de la granulométrie de l'aérosol et de la nature des particules. En revanche, ces données expérimentales permettent d'apporter des éléments pour l'interprétation de séries temporelles issues de campagnes de terrain.

Il est important de noter que l'utilisation de CNC ne permet pas, à elle seule, de rendre compte de l'exposition d'un salarié aux polluants particuliers; à cette fin, la mise en œuvre de moyens de prélèvement conventionnels couplée à une analyse gravimétrique et/ou chimique est requise. De plus, d'autres techniques de mesure couvrant les particules de taille supérieure à 1 µm demandent à être mises en œuvre pour décrire au mieux l'ensemble de l'aérosol.

L'avantage majeur de l'utilisation des CNC réside dans leur capacité à mesurer en temps réel la

concentration des particules dispersées dans l'air entre 10 nm et environ 1 µm. Mais cette mesure n'a d'intérêt que si elle s'accompagne en parallèle d'une observation pertinente de l'endroit et du champ proche (et éventuellement lointain) où s'effectue la mesure, de sorte que puissent être associées à un niveau de concentration une activité, une co-activité, une étape de fonctionnement d'un procédé, une perturbation, etc. Pour aider cette observation, des captures vidéo peuvent être réalisées et des méthodes de synchronisation (dites de *Video Exposure Monitoring*) avec les données des CNC éventuellement mises en œuvre.

Enfin, le développement d'outils d'interprétation des données et leur validation sur des situations de terrain demeurent nécessaires si l'on envisage un déploiement de ces techniques de mesure en hygiène du travail et si l'on souhaite une intégration de données pertinentes dans des bases destinées à l'évaluation des risques chimiques liés à l'exposition, telles que Colchic. Cette question de l'interprétation des données n'est à ce jour que partiellement résolue et il est donc nécessaire que, sur ce point, un travail de fond visant notamment à l'harmonisation des pratiques puisse être réalisé. ●

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BAU S., WITSCHGER O., GALLAND B., & MARTIN P. Métrologie en temps réel de substances chimiques au poste de travail: intérêts et limites. *Hygiène & sécurité du Travail*, 2015, 239, p. 6-10.
- [2] INRS - Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France - ED 984, 2016, 28 p.
- [3] OCDE - Harmonized Tiered Approach to Measure and Assess the Potential Exposure to Airborne Emissions of Engineered Nano-Objects and their Agglomerates and Aggregates at Workplaces - ENV/JM/MONO(2015)19, 2015, 51 p.
- [4] 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 œuvre des nanomatériaux. *Hygiène & sécurité du Travail*, 2012, 226, p. 41-55.
- [5] ISO - 27891. Aerosol particle number concentration - Calibration of condensation particle counters, 2015.
- [6] CEN - Workplace exposure - Characterization of ultrafine aerosols / nanoaerosols - Determination of number concentration using condensation particle counters, prEN 16897, 2015.
- [7] BAU S. & WITSCHGER O. Dispositif de Contrôle des Compteurs (DCC) - Développement, qualification et mise en place d'une procédure opérationnelle. *Les notes scientifiques et techniques de l'INRS*, 2016, NS 343, 56 p.
- [8] KOCH W., LÖDDING H., & POHLMANN G. A reference aerosol generator based on Brownian coagulation in a continuously fed well stirred tank reactor. *Journal of Aerosol Science*, 2012, 49, p. 1-8.
- [9] BAU S., TOUSSAINT A., PAYET R., & WITSCHGER O. Développement d'une méthodologie pour la vérification des compteurs de particules dans l'air. *Spectra Analyse*, 2017, 315, p. 24-31.
- [10] CLERC F., NJIKI-MENGA G. H., & WITSCHGER O. Exploratory study on a statistical method to analyse time resolved data obtained during nanomaterial exposure measurements. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, 429, 012003.
- [11] CEN - Workplace exposure – Assessment of inhalation exposure to nano-objects and their agglomerates and aggregates, prEN 17058, 2016.