

Détermination de la distribution granulométrique d'un aérosol par technique SMPS : comparaison de modèles et simulations

L.Coquelin^[1], N.Fischer^[1], G.Ebrard^[1], T.Macé^[1], C.Motzkus^[1], F.Gensdarmes^[2], L.Le Brusquet^[3], G.Fleury^[3]

^[1]Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE)
29 avenue Roger Hennequin, 78919 TRAPPES. *Loic.Coquelin@lne.fr*

^[2]Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN)

^[3]E3S - SUPELEC Sciences des Systèmes - EA4454¹

TITLE

Determination of aerosol size distribution by SMPS : model comparisons and simulations

ABSTRACT

SMPS Spectrometer is widely used for measuring submicronic particle size distributions. Main interest of this paper is to model the fast scanning technique incorporated in the SMPS spectrometer software. A large number of SMPS measurement will be simulated in the next stage of the study using this model for the purpose of characterizing the uncertainties linked to this measure. System delay times are investigated in details and a comparison between inversion techniques used to determine an atmospheric aerosol size distribution from SMPS simulated raw data is made.

RESUME

Le SMPS est largement utilisé pour la mesure de la distribution en taille des particules d'aérosols. L'intérêt principal de ce papier est de modéliser la technique de balayage rapide en tension intégré dans le SMPS. Un grand nombre de mesures SMPS pourront dans la suite de l'étude être simulées à l'aide de ce modèle dans le but final de caractériser les incertitudes liées à cette mesure. Les choix de modélisation pour les temps de retard du système SMPS sont étudiés en détails et une comparaison est réalisée entre deux techniques d'inversion utilisées pour reconstruire la granulométrie en nombre d'un aérosol atmosphérique à partir de données brutes SMPS simulées.

1. Contexte

Les nanoparticules font l'objet d'une attention toute particulière depuis quelques années. En effet, des particules nanostructurées destinées à des usages industriels sont manufacturées. Ainsi, on les retrouve dans les industries textiles, dans l'électronique, ou encore en santé pour ne citer que ces domaines. Ces particules agissent à des échelles encore mal connues de l'homme. Cette méconnaissance se traduit par une incapacité à déterminer leur potentielle toxicité. Des travaux ont déjà prouvé que les nanoparticules présentes dans certains aérosols peuvent traverser les barrières naturelles que sont les alvéoles pulmonaires ou encore la barrière hémato-encéphalique (protection du cerveau humain) [1]. Dès lors, la caractérisation en taille et en nombre des particules présentes dans les aérosols devient capitale. Toutefois, à ce jour, aucun laboratoire national de métrologie ne peut fournir une granulométrie en nombre avec une incertitude associée, et ce, malgré la demande pressante des industriels. L'objectif des travaux de thèse entrepris conjointement entre le laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), l'institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) et l'école nationale supérieure d'électricité (SUPELEC) est d'apporter une contribution en termes de caractérisation des incertitudes liées à la mesure de la granulométrie en nombre d'un aérosol sub-micronique par la technique SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Dans un premier temps, la technique de mesure de la granulométrie d'un aérosol par le SMPS est explicitée, suivie d'une description du modèle mathématique choisi, celui-ci incluant une alternative à l'inversion de données usuellement proposée, pour conclure avec une comparaison entre l'inversion classique et la méthode développée sur des données brutes simulées pour un aérosol atmosphérique.

2. Le SMPS

L'instrument commercial le plus utilisé à ce jour pour déterminer la granulométrie en nombre d'un aérosol est le SMPS. Le SMPS est un DMS (Differential Mobility Spectrometer) explicité dans la norme ISO15900. Cet instrument couple un DMA (Differential Mobility Analyzer) permettant de sélectionner les particules suivant leur mobilité électrique et un CPC (Condensation Particle Counter) placé en aval qui détecte les particules sélectionnées. Avant d'entrer dans la colonne de classification du DMA, l'aérosol doit toutefois être conditionné électriquement. En effet, les particules d'aérosol dispersées sont généralement chargées, c'est pourquoi la neutralisation des charges est effectuée avant la sélection afin de conférer un état de charges connu aux particules. Les neutralisateurs les plus fréquemment utilisés sont les têtes à effet couronne et les sources radioactives. Le LNE et l'IRSN utilisant pour leur part la deuxième option, celle-ci uniquement sera décrite par la suite. Le principe est le suivant : une source radioactive de ^{85}Kr ionise l'atmosphère environnante en ions positifs et négatifs, les particules portant une charge élevée se déchargent en capturant des ions de polarité opposée et après un court moment, les particules atteignent l'équilibre de charges de sorte qu'à la fin du conditionnement, l'aérosol ne porte qu'une distribution bipolaire de charges. Ensuite, les particules atteignent la colonne du DMA pour la sélection. Les particules d'aérosol entrent dans la colonne du classificateur où elles sont soumises à un champ électrique induit par une différence de potentiel entre deux électrodes concentriques. Cette méthode est basée sur la capacité d'une particule aéroportée à se déplacer dans un champ électrique, ce qui est la définition même de la mobilité électrique. Enfin, les particules sélectionnées rejoignent le CPC pour y être comptées. Le résultat brut de la mesure est donc un nombre de particules comptées par unité de temps. Les SMPS commerciaux sont fournis avec un logiciel de post-traitement qui permet à partir de ces données brutes de remonter à la granulométrie en nombre des particules d'aérosol par le biais d'une inversion.

3. Modélisation du fonctionnement de l'appareil

L'analyse de mobilité électrique différentielle pour les particules d'aérosol a fait l'objet d'une norme en 2009 [2]. Cette norme permet de déterminer la distribution granulométrique des particules d'aérosol pour une utilisation en mode «stepping» de l'analyseur. En effet, le DMA utilise deux modes distincts de fonctionnement : le stepping et le scanning. Le premier mode consiste en une évolution discrète de la tension appliquée à l'électrode centrale du DMA alors que le mode scanning permet de scruter l'ensemble des diamètres des particules entrant dans la colonne du DMA avec une évolution continue de la tension.

Soit $n(dp)$ la distribution granulométrique cherchée, d_p étant un diamètre de mobilité électrique et p sera le nombre de charges portées par chaque particule. Si on appelle Ω la fonction de transfert du DMA, n_{cpc} l'efficacité de détection du CPC et Ψ la distribution bipolaire de charges à la fin du conditionnement électrique, alors, pour une tension donnée V , la concentration en nombre de particules détectée par le CPC, notée $N(V)$, est donnée dans la norme par l'expression suivante :

$$N(V) = \int_0^{+\infty} k(d_p, Z(p, d_p), \Delta\phi(V)) n(d_p) dd_p, \quad (1)$$

où k est défini par :

$$k(d_p, Z(p, d_p), \Delta\phi(V)) = (Q_A/Q_{CPC}) \sum_{p=1}^{+\infty} \Psi(p, d_p) n_{cpc}(d_p) \Omega(Z(p, d_p), \Delta\phi(V)), \quad (2)$$

où les paramètres Q_A et Q_{CPC} sont respectivement les débits de l'aérosol entrant dans la colonne et le débit d'échantillon sélectionné par le classificateur. La figure 1 schématise la colonne DMA où deux autres débits Q_{sh} et Q_{exc} interviennent. Le premier est le débit d'air filtré injecté en tête de colonne en parallèle de l'injection de l'aérosol et le second est le débit non sélectionnée à l'intérieur de la colonne. Le modèle SMPS utilisé dans le cadre de cette thèse est composé d'un DMA 3081 et d'un CPC 3022A, tous deux de fabrication américaine TSI (Trust Science Innovation). Quant [3] ayant réalisé des expériences avec ce même modèle de CPC, n_{cpc} est ici modélisé en interpolant entre les points expérimentaux qu'il fournit. Les modèles de Wiedensohler ($p \leq 2$) [4] et Gunn ($p > 2$) [5] sont choisis pour décrire la fraction de particules Ψ de diamètre d_p portant p charges à la fin du conditionnement.

Reste à définir la fonction de transfert du DMA qui n'est autre que la fraction de particules de diamètres de mobilité électrique d_p portant p charges sélectionnée pour une tension donnée. Elle s'exprime en fonction de la mobilité électrique Z d'une particule, elle-même liée au diamètre de mobilité électrique d_p . En effet, si on note e la charge de l'électron, μ_g la viscosité dynamique du gaz et C_c le facteur de correction de Cunningham qui traduit la diminution de la force de frottement du gaz sur une sphère en mouvement par rapport à la loi de Stokes, alors la mobilité électrique Z est donnée par l'expression :

$$Z(p, d_p) = \frac{peC_c(d_p)}{3\pi\mu_g d_p}, \quad (3)$$

où

$$C_c(d_p) = 1 + Kn(\alpha + \beta \exp(\gamma/Kn)). \quad (4)$$

Les paramètres α , β et γ sont des constantes empiriques déterminées lors de diverses études expérimentales et Kn est le nombre de Knudsen qui est le ratio entre deux fois le libre parcours moyen de la particule et son diamètre. Connaissant la mobilité électrique d'une particule, il est à présent possible de déterminer la fonction de transfert du classificateur DMA. Lorsque les pertes par diffusion ne sont pas prises en compte, Whitby [6] décrit Ω de la façon suivante :

$$\Omega(Z, \Delta\phi(V)) = \frac{1}{Q_A} \max \left(0, \min \left[Q_A, Q_{sh}, \left(\frac{Q_A + Q_{sh}}{2} - \left| 2\pi Z \Delta\phi(V) + \frac{Q_{exc} + Q_{CPC}}{2} \right| \right) \right] \right), \quad (5)$$

où $\Delta\phi(V)$ est une expression du voltage appliqué et des paramètres géométriques du DMA :

$$\Delta\phi(V) = \frac{L_{DMA}V}{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}, \quad (6)$$

où L_{DMA} représente la longueur de la colonne de l'analyseur, r_1 et r_2 étant les rayons intérieur et extérieur respectivement de l'électrode externe et de l'électrode centrale comme schématisés sur la figure 1.

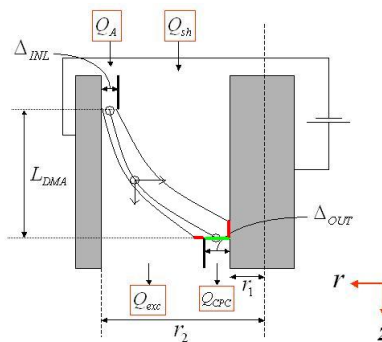


Figure 1: Schéma de la colonne de l'analyseur

Dans le cadre de la configuration du DMA en mode «stepping», la tension étant fixe pour une durée figée par l'expérimentateur, le temps n'a aucune influence. En effet, les particules détectées par le CPC au temps t correspondent à des particules sélectionnées par l'analyseur à la tension fixe V . En revanche, lorsque le mode «scanning» du DMA est activé, la tension évolue continuellement de façon exponentielle. Collins et ses co-auteurs [7] définissent la montée en tension comme suit :

$$V(t) = V_{min} \times \exp(t/\tau), \quad (7)$$

$$\tau = t_s / [\ln (V_{min}/V_{max})], \quad (8)$$

t_s est le temps de scanning sélectionné par l'utilisateur, V_{min} et V_{max} étant respectivement les tensions minimale et maximale choisies pour l'expérience.

Une particule détectée au temps t par le CPC a été soumise à une tension $\overline{V}(t)$ à l'intérieur du DMA. Soient t_f et t_d respectivement le temps de passage des particules entre l'entrée et la sortie de la colonne de l'analyseur et le temps de transport des particules entre sortie de l'analyseur et détection par le CPC, alors la tension moyenne $\overline{V}(t)$ définie ici comme tension de sélection est définie par :

$$\overline{V}(t) = \frac{1}{t_f} \int_{t-t_d-t_f}^{t-t_d} V(\xi) d\xi, \quad (9)$$

Soit à présent la variable notée R représentant le nombre de particules comptées à chaque pas de temps Δ_t du système, autrement dit la sortie brute du compteur. Sachant que la concentration donnée par le CPC est calculée comme étant le ratio du nombre de particules comptées par le débit Q_{CPC} multiplié par le temps de comptage, le modèle de réponse pour le mode «scanning» prend alors la forme suivante :

$$R(t, \Delta_t) = Q_{CPC} \times \Delta_t \times N(\overline{V}(t)). \quad (10)$$

Au regard du système de temps, il est important de noter que les données simulées par la relation 10 ne seront valides, autrement dit réalistes, que pour $t \geq t_1 + t_f + t_d$ et $t \leq t_s + t_d$, où t_1 est le premier temps d'arrivée des particules dans la colonne DMA.

4. Inversion des données

Disposant de la réponse brute du CPC, à présent le problème consiste à reconstruire la granulométrie en nombre de l'aérosol n à partir du modèle décrit dans la partie 3. De nombreuses approches permettant de répondre à cette problématique ont été étudiées, et il paraissait logique dans le cadre de cette thèse de comparer une approche dite traditionnelle à la méthode alternative proposée. Une approche répandue dans le monde industriel revient à considérer que la haute résolution du DMA implique que le support de la fonction de transfert Ω est très fin, si fin que pour chaque temps du système t , un seul diamètre de mobilité électrique noté $d_p^*(t)$ est sélectionné tel que :

$$Z(p=1, d_p^*(t)) = \frac{2Q_{sh} + Q_A - Q_{CPC}}{4\pi\Delta\phi(\overline{V}(t))}. \quad (11)$$

n est alors reconstruite par une inversion dite directe :

$$n(d_p^*(t)) = \frac{R(t, \Delta_t) \left(\frac{dZ(p=1, d_p)}{dd_p} \right)_{d_p=d_p^*(t)}}{Q_A \Delta_t \Psi(p=1, d_p^*(t)) n_{cpc}(d_p^*(t)) \int_{+\infty}^0 \Omega \left(Z(p=1, d_p), \Delta\phi(\overline{V}(t)) \right) dZ}. \quad (12)$$

Une correction de charges multiples est ensuite appliquée à la distribution reconstruite. En effet, les grosses particules multichargées ont la même mobilité électrique que les particules monochargées de plus petits diamètres. La distribution granulométrique étant censée décrire la population d'aérosol monochargée, cette correction est donc nécessaire.

L'alternative proposée consiste à être plus proche de la physique en ne faisant plus l'hypothèse de support infiniment fin mais en faisant cette fois une hypothèse de linéarité sur le comportement de la solution à reconstruire entre deux points d'interpolation. Soient $(d_{p,j})_{j=1, \dots, N_j}$ les points d'interpolation de la solution n , on définit alors la fonction $(L_j)_{j=1, \dots, N_j-1}$ comme suit :

$$L_j(d_p) = \frac{d_p - d_{p,j+1}}{d_{p,j} - d_{p,j+1}} \quad (13)$$

le problème se réécrit comme $R = KN$ où l'élément (t, j) de la matrice K et le j -ème élément du vecteur N sont donnés par :

$$K_{t,j} = \int_{d_{p,j-1}}^{d_{p,j}} k L_{j-1}(d_p) dd_p + \int_{d_{p,j}}^{d_{p,j+1}} k (1 - L_j(d_p)) dd_p, \quad (14)$$

$$N_j = n(d_{p,j}). \quad (15)$$

Il est à noter que l'analyse prend en compte tous les états de charge des particules. De plus, l'hypothèse sur le comportement de la solution est d'autant plus faible que le nombre de points de reconstruction augmente ($N_j = 600$ ici).

Le problème à résoudre revient alors à minimiser l'erreur quadratique $\|R - KN\|^2$ sous la contrainte de positivité de N . Cependant ce problème est mathématiquement mal posé, ce qui signifie que la solution ne répond pas à l'une des conditions suivantes : existence, unicité, stabilité par rapport aux perturbations. Par conséquent, une manière de procéder est de réécrire un problème bien posé dont la solution va tendre vers la solution du problème initial mal posé. Tikhonov [8] décrit une méthode de régularisation pour résoudre ce type de problème. Il s'agit d'ajouter un second terme à l'erreur quadratique, le problème se réécrivant comme une minimisation de cette somme sous la contrainte de positivité de N :

$$\min_{N \geq 0} \|R - KN\|^2 + \lambda \|N\|^2 \quad (16)$$

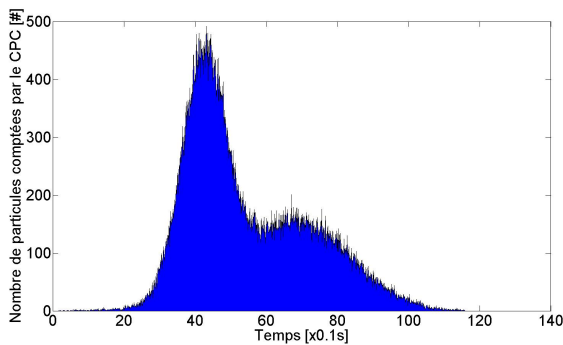
La méthode développée s'inspire notamment des travaux de Seinfeld [9] ainsi que d'Alofs et Hagen [10]. $\|N\|^2$ est remplacé par le terme $J_2(n) = \int (\partial^2 n / \partial^2 \log(d_p))^2 d\log(d_p)$ qui va pénaliser cette fois les solutions non lisses et la méthode NNLS [11] est utilisée pour résoudre la minimisation décrite en 16.

5. Simulation numérique

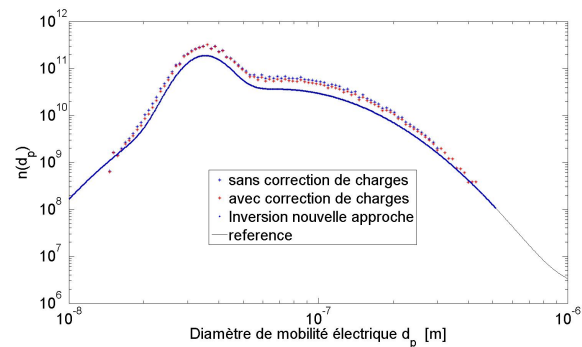
Afin de pouvoir comparer deux méthodes d'inversion, il est primordial de connaître la distribution granulométrique de l'aérosol. Pour cette raison, partant de la distribution granulométrique d'un aérosol atmosphérique, des données brutes de sortie du SMPS vont être simulées puis les deux méthodes d'inversion vont permettre de reconstruire la distribution granulométrique initiale de l'aérosol. Le modèle de Whitby [6] est utilisé pour décrire la granulométrie en nombre initial n d'un aérosol atmosphérique type :

$$n(d_p) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi} \log(\sigma_g)} \times \exp \left[-\frac{(\log(d_p) - \log(\bar{d}_p))^2}{2 (\log(\sigma_g))^2} \right], \quad (17)$$

où N_t est le nombre total de particules, σ_g est l'écart-type géométrique et \bar{d}_p est le diamètre géométrique moyen. La figure 2 illustre la simulation d'un aérosol atmosphérique. Le graphe de gauche représente les données brutes simulées à partir de la distribution donnée par l'équation 17 et celui de droite représente la reconstruction en échelle log-log de la dite distribution au moyen des deux méthodes présentées dans ce papier.



(a) Comptages CPC simulés pour un aérosol atmosphérique



(b) Comparaison entre la distribution originale et les distributions estimées à partir des 2 inversions présentées

Figure 2: Simulation d'un aérosol atmosphérique

La reconstruction est plus précise lorsque la méthode d'inversion développée dans ce papier est utilisée. Toutefois, la méthode dite classique permet de donner une idée sur le comportement global de la solution en peu de temps car aucune inversion n'est réalisée.

References

1. Kreuter, J.. Nanoparticulate systems for brain delivery of drugs. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2001;.
2. Determination of particle size distribution-differential electrical mobility analysis for aerosol particles. *International Standard* 2009;.

3. Quant, F.R.. Performance of condensation particle counters with three continuous-flow designs. *Journal of Aerosol Science* 1992;.
4. Wiedensohler, A.. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science* 1988;.
5. Gunn, R.. Diffusion charging of atmospheric droplets by ions, and the resulting combination coefficients. *Journal of Meteorology* 1954;.
6. Whitby, K.T.. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos Environ* 1977;.
7. Collins, D.R.. The scanning dma transfer function. *Aerosol Science and Technology* 2004;.
8. Solutions of Ill-Posed Problems. 1977.
9. Seinfeld, J.H.. Inversion aerosol size distribution data. *Journal of Aerosol Science* 1990;.
10. Hagen, D.E.. Linear inversion method to obtain aerosol size distributions from measurements with a differential mobility analyser. *Aerosol Science and Technology* 1983;.
11. Lawson C. L., H.R.. Solving least squares problems 1974;.