



HAL
open science

Dispositif de contrôle des compteurs (DCC). Développement, qualification et mise en place d'une procédure opérationnelle.

Sébastien Bau, Olivier Witschger

► **To cite this version:**

Sébastien Bau, Olivier Witschger. Dispositif de contrôle des compteurs (DCC). Développement, qualification et mise en place d'une procédure opérationnelle.. [Rapport de recherche] Notes scientifiques et techniques NS 343, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). 2016, 50 p. <hal-01547792>

HAL Id: hal-01547792

<https://hal.science/hal-01547792v1>

Submitted on 27 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



Dispositif de Contrôle des Compteurs (DCC)

Développement, qualification et mise en place
d'une procédure opérationnelle

Dispositif de Contrôle des Compteurs (DCC)

Développement, qualification et mise en place
d'une procédure opérationnelle

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

NS 343
juin 2016

Table des matières

1. INTRODUCTION ET PROBLEMATIQUE.....	1
1.1. Contexte	1
1.2. L'étalonnage des CNC	3
1.3. Objectifs	4
1.4. Démarche entreprise.....	4
2. DESCRIPTION DES INSTRUMENTS DE MESURE DE LA CONCENTRATION EN NOMBRE DES AEROSOLS : LES COMPTEURS DE NOYAUX DE CONDENSATION (CNC).....	5
2.1. Principe de fonctionnement	5
2.2. Mode de détection	6
2.3. Temps de réponse	7
2.4. Tableau comparatif de CNC	8
3. LE DISPOSITIF DE VERIFICATION DES CNC : LE DCC (DISPOSITIF DE CONTROLE DES COMPTEURS, OU <i>DEVICE FOR COUNTER CHECK</i>)	11
3.1. Description du DCC	11
3.2. Caractérisation des aérosols produits	14
3.2.1. Cinétique d'établissement de la distribution auto-préservée.....	15
3.2.2. Préservation de la distribution et de la concentration en nombre dans l'aérosol	16
3.2.3. Répétabilité	18
3.2.4. Dilution.....	20
3.2.5. Port de mesure.....	23
3.2.6. Préconisations pour l'utilisation optimale du Calibration Tool	24

4. PROCEDURE POUR MENER UNE CAMPAGNE DE VERIFICATION DE COMPTEUR(S) DE NOYAUX DE CONDENSATION	25
5. EXEMPLE D'APPLICATION POUR DES CNC PORTABLES	41
6. CONCLUSION.....	43
7. REFERENCES	45

Table des illustrations

Figure 1 : Situations d'expositions potentielles aux nanoparticules [19]	1
Figure 2 : Représentation schématique du fonctionnement d'un CNC à alcool	5
Figure 3 : CNC à eau TSI-3786.....	6
Figure 4 : CNC à alcool TSI-3007	6
Tableau 1 : Comparaison des temps de réponse des CNC du laboratoire.....	7
Figure 5 : Efficacité de détection du CNC 3772 (TSI), d'après Yli-Ojanperä <i>et al.</i> [75].....	8
Tableau 2 : Tableau comparatif de CNC établi par étude bibliographique	9
Figure 6 : Principe de fonctionnement de la génération d'aérosol dans le Calibration Tool (d'après <i>Detailed manual on the Calibration Tool, W. Koch</i>).....	12
Figure 7 : Vue d'ensemble du Calibration Tool	12
Figure 8 : Schéma technique du Calibration Tool (d'après W. Koch).....	13
Figure 9 : Evolution de la distribution granulométrique de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration Tool en fonction du temps	15
Figure 10 : Evolution de la concentration en nombre de l'aérosol dans l'enceinte du Calibration Tool en fonction du temps	16
Figure 11 : Distributions granulométriques de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration Tool heure par heure au cours d'une journée	17
Tableau 3 : Caractéristiques des distributions granulométriques de la Figure 11	17

Figure 12 : Evolution de la concentration en nombre en fonction du temps de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration au cours d'une journée d'essai	18
Figure 13 : Courbes illustrant la répétabilité journalière de la distribution granulométrique des aérosols produits.....	19
Tableau 4 : Caractéristiques des distributions granulométriques de la Figure 13	19
Figure 14 : Répétabilité journalière de la concentration en nombre des aérosols produits.....	20
Figure 15 : Schéma du Calibration Tool avec ajout de la ligne de dilution et du volume d'homogénéisation (exemple de trois mesures simultanées).....	21
Figure 16 : Comparaison entre les distributions granulométriques de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration Tool pour différents niveaux de dilution ; les valeurs indiquent la concentration totale mesurée avec un CNC en parallèle.....	22
Figure 17 : Evolution du diamètre modal de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration Tool pour différents niveaux de dilution en fonction de la concentration totale	22
Figure 18 : Coefficient de variation des concentrations en nombre dans l'enceinte du Calibration Tool en fonction du point de prélèvement	23
Figure 19 : Etude des performances des CNC portables à l'aide du dispositif de vérification des CNC ; le CNC pris comme référence est le Grimm 5.403.....	41

1. Introduction et problématique

1.1. Contexte

Les aérosols atmosphériques, de l'air intérieur ou des lieux de travail contiennent des particules submicroniques [1, 2]. Pour le cas des aérosols présents dans les atmosphères de travail, les sources de ces particules peuvent être très variées, telles que par exemple les procédés de combustion, les émissions diesel, les procédés de métallisation/projection thermique [3-10].

En parallèle de ces sources de particules submicroniques non manufacturées, les nanomatériaux connaissent depuis quelques années un essor important, conduisant au développement et à la production de nanoparticules manufacturées. Mais les nanomatériaux sont aussi sources de questionnements quant aux risques qu'ils peuvent engendrer pour la santé. Les applications des nanomatériaux s'intensifiant, il est probable que les situations d'expositions professionnelles se multiplient sur l'ensemble du cycle de vie de ceux-ci : conception, mise en œuvre, vieillissement [11], élimination [12-14], maintenance des installations [15, 16] ou encore lors de situations accidentelles [17, 18]. Cela implique également l'augmentation de l'exposition des travailleurs des laboratoires de recherche et de l'industrie privés ou publics, comme le schématise la Figure 1.

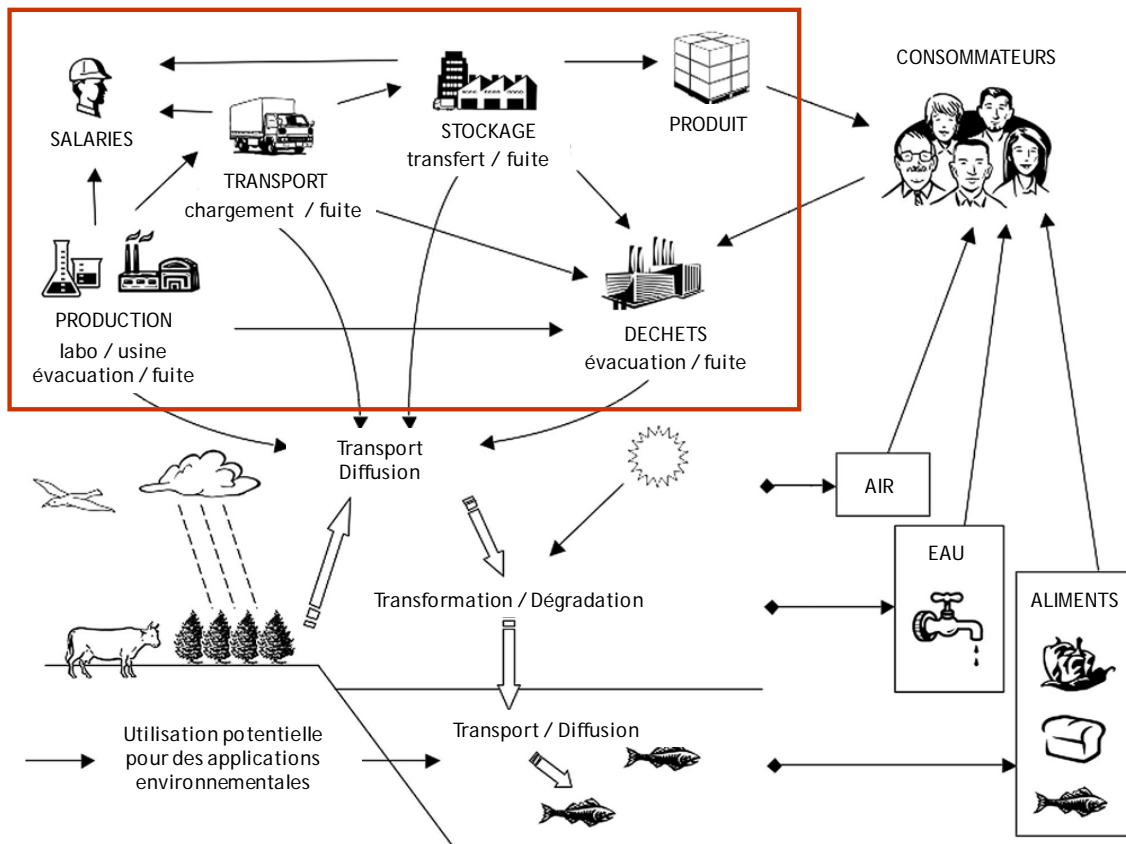


Figure 1 : Situations d'expositions potentielles aux nanoparticules [19]

Les données relatives à la caractérisation des expositions professionnelles aux aérosols de nanoparticules demeurent limitées [20-22]; le développement et la validation de méthodes permettant de les caractériser comptent ainsi parmi les enjeux de recherche sur les risques liés aux nanomatériaux [23]. De plus, la connaissance quantitative des expositions est un élément capital des études épidémiologiques cherchant à associer une pollution particulaire de l'air à des effets sur la santé [24, 25].

En conséquence, produire des connaissances robustes sur l'instrumentation relative aux aérosols submicroniques est indispensable avant d'envisager leur déploiement plus large en hygiène industrielle.

En complément aux prélèvements effectués de manière conventionnelle qui renseignent sur l'exposition moyenne des salariés, différentes stratégies de mesurage [26-30] des expositions professionnelles aux aérosols de nanoparticules préconisent **la mise en œuvre de techniques de mesure en temps réel**. Si ces dernières nécessitent encore des développements [31, 32], elles offrent, entre autres, la possibilité de :

- Caractériser les sources potentielles d'aérosols de nanoparticules de façon qualitative (screening) ou quantitative dans le temps et dans l'espace (mapping) [33-35],
- Mettre en évidence les différentes tâches associées aux émissions (existence de pics d'exposition/émission) [36],
- Détecter des dysfonctionnements des dispositifs de protection collective permettant la mise en place d'alarmes [37, 38],
- Estimer par le calcul, moyennant un certain nombre d'hypothèses, l'exposition des salariés en temps réel [39-42].

Enfin, outre sa composition chimique, un aérosol est caractérisé par **la concentration en nombre** des particules qui le composent ainsi que leur **distribution granulométrique**. En effet, ces grandeurs comptent parmi les déterminants de la toxicité d'un aérosol [43]. Lorsque cela est possible, il convient de mettre en œuvre une approche dite multi-métrique [44-46].

Ces travaux se focalisent sur les Compteurs de Noyaux de Condensation (CNC), qui constituent les appareils de référence pour la mesure de la **concentration en nombre** des particules submicroniques. Conçus il y a maintenant plus d'un siècle [47, 48], ces appareils sont basés sur la détection optique de particules ayant été artificiellement grossies suite à la condensation d'une vapeur adsorbée à leur surface. Ils retournent ainsi la concentration en nombre des particules de taille comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres. En fonction des modèles, des débits, de la nature du liquide (eau, isopropanol, butanol), cette gamme de taille peut être relativement variable.

Compte tenu de leur portabilité et de leur autonomie, ils constituent de bons candidats pour la caractérisation des aérosols présents dans l'air des lieux de travail. Dès lors, leurs performances demandent à être bien caractérisées de façon à assurer une interprétation des données adéquate.

Par ailleurs, **des valeurs limites d'exposition aux aérosols de nanoparticules** ont été proposées par l'IFA [49] ou encore le BSI [50] suivant la métrique nombre. A ce jour, des valeurs limites exprimées en nombre existent par exemple pour les salles blanches [51] ou

encore les émissions des véhicules depuis 2011 (limites d'émission définies dans les normes Euro V et suivantes).

Enfin, il est probable qu'à l'avenir l'utilisation de CNC se démocratise, notamment dans un contexte de santé au travail. Ceci pose ainsi la question d'une méthode pour la vérification des CNC.

1.2. L'étalonnage des CNC

L'étalonnage des CNC est réalisé selon une procédure mettant en œuvre un couple DMA - électromètre [52-54]. Le DMA (analyseur de mobilité électrique différentielle, ou *Differential Mobility Analyzer*) permet de sélectionner une taille de particule de charge unique ($p = +1$ ou -1 charge élémentaire) au sein d'un aérosol polydispersé ; l'électromètre reporte le courant I produit par la collecte de ces particules chargées à un débit Q . Ainsi, la concentration en nombre C_N est déterminée selon la relation :

$$C_N = \frac{I}{peQ}$$

où e est la charge élémentaire ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Dans cette méthodologie se pose la question de (1) la présence de particules multi-chargées en sortie de DMA ($p \neq \pm 1$), et (2) l'efficacité de charge des agglomérats, qui est sensiblement différente de celle de particules sphériques de même diamètre de mobilité [55]. Une autre approche basée sur l'analyse d'images de microscopie électronique a été proposée pour s'affranchir de ces problématiques par Fletcher *et al.* [56] ; cette dernière n'est pas appliquée à ce jour à notre connaissance.

Dans la grande majorité des cas, les étalonnages / calibrations réalisés par des organismes indépendants (hors fabricants ou fournisseurs) sont **limités à une plage de concentration** entre environ 100 cm^{-3} et 5000 cm^{-3} . Cette plage est faible comparée aux niveaux de concentration des aérosols pouvant être mesurés dans l'air des lieux de travail, pouvant atteindre $50\,000 \text{ cm}^{-3}$ dans certains cas. De plus, elle correspond le plus souvent à un seul mode de comptage (cf. paragraphe 2.2), ce qui peut conduire à des dérives de l'appareil lorsque les concentrations sont plus importantes.

De manière identique, les distributeurs de CNC définissent une fréquence de vérification annuelle, au cours de laquelle les CNC sont soumis à des aérosols de concentration variant entre 100 et $10\,000 \text{ cm}^{-3}$.

Enfin, il convient de souligner **l'absence de standard à des fins de vérification**, qui pourrait être mis en œuvre à tout instant et constituant une donnée suffisante pour assurer le bon fonctionnement de l'appareil à tester [57]. De plus, les procédures d'utilisation de CNC telles que celles émanant du groupe NANOGEN [58] ne font référence qu'à la vérification quotidienne du zéro de l'appareil ainsi qu'à la maintenance annuelle recommandée par le fabricant.

1.3. Objectifs

Dans ce contexte, ce travail vise à mettre en place au laboratoire de Métrologie des Aérosols un dispositif expérimental et une méthodologie associée permettant la vérification du bon fonctionnement des CNC. En particulier, il s'agit de caractériser les aérosols de référence produits (distribution granulométrique, concentration, stabilité, reproductibilité) de façon à élaborer une procédure d'utilisation associée à l'utilisation de ce dispositif.

A ces fins, la génération d'aérosols de concentration en nombre maîtrisée est réalisée au moyen d'un dispositif initialement développé par l'Institut Fraunhofer. Il repose sur les propriétés d'auto-préservation de la distributions granulométrique des aérosols [59, 60].

A noter que les vérifications pourront être réalisées soit de façon périodique, soit de façon ponctuelle, par exemple en préalable à une campagne de mesurage des aérosols dans l'air des lieux de travail.

1.4. Démarche entreprise

Le dispositif de génération a été acquis par l'INRS en avril 2015. Des expérimentations en laboratoire ont été réalisées pour vérifier ses caractéristiques de génération :

- période de transition pour atteindre le régime permanent,
- stabilité de l'aérosol dans le temps,
- répétabilité de la génération.

Cette caractérisation vise à connaître la distribution granulométrique et la concentration en nombre de l'aérosol. Des essais complémentaires sur le choix du point de prélèvement et l'utilisation d'un système de dilution ont également été réalisés.

2. Description des instruments de mesure de la concentration en nombre des aérosols : les Compteurs de Noyaux de Condensation (CNC)

L'instrument de référence pour la mesure en continu de la concentration en nombre de particules submicroniques présentes dans un aérosol est le Compteur de Noyaux de Condensation (CNC). Ils sont basés sur la détection optique de particules au moyen d'un faisceau lumineux incident et d'un photodétecteur.

Cette technique de détection n'est pas adaptée pour les particules inférieures à environ 100 nm [61]. Ces dernières sont alors artificiellement grossies par condensation d'une vapeur initialement adsorbée à leur surface, conduisant à des gouttelettes de quelques micromètres et pouvant ainsi être détectées. Ce principe de mesure a été mis en œuvre pour la première fois il y a près de 130 ans par Aitken [47].

2.1. Principe de fonctionnement

La Figure 2 est un schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un CNC à flux continu.

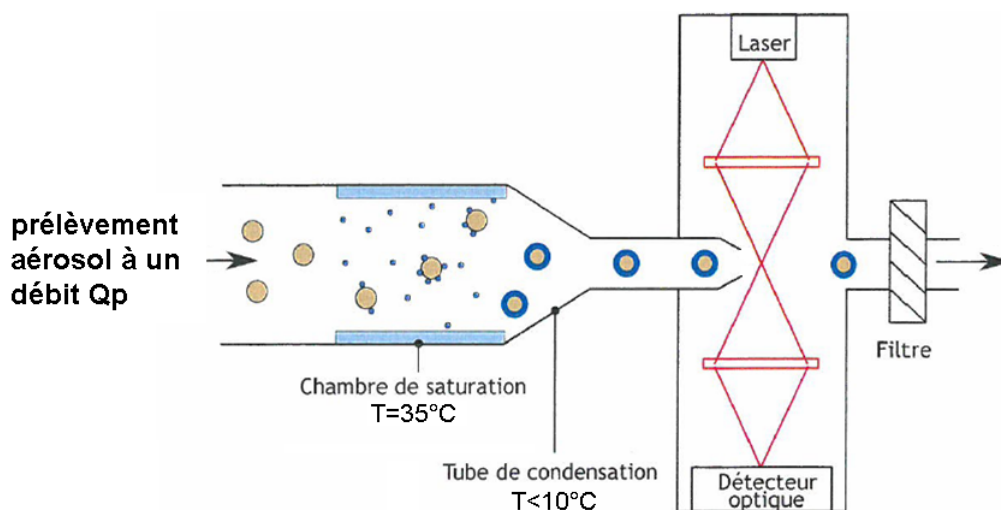


Figure 2 : Représentation schématique du fonctionnement d'un CNC à alcool

Les particules de l'aérosol pénètrent dans une chambre de saturation à un débit Q_p propre à l'instrument. Dans le cas des CNC à alcool, cette chambre est chauffée à une température de 35°C , les molécules d'isopropanol ou de butanol sont présentes à l'état gazeux. Ces molécules vont s'adsorber sur la surface des particules prélevées. L'aérosol pénètre ensuite dans un tube de condensation, où la température est inférieure à 10°C . Les molécules d'alcool vont se condenser autour des particules et provoquer un

accroissement de la taille de ces dernières. Une fois grossies jusqu'à une taille d'environ 10 μm , les particules sont comptées par détection optique.

La concentration en nombre C_N est déterminée en fonction du nombre de particule que le dispositif a compté par seconde \dot{n} et du débit de prélèvement Q_p telle que :

$$C_N = \frac{\dot{n}}{Q_p}$$

Il existe des technologies de CNC utilisant d'autres liquides de sursaturation (Figure 3 et Figure 4). Le fonctionnement reste le même, seules les températures changent.



Figure 3 : CNC à eau TSI-3786



Figure 4 : CNC à alcool TSI-3007

2.2. Mode de détection

Le mode de comptage d'un CNC peut changer selon sa technologie et la concentration en nombre mesurée.

Dans le mode « Single Count » les particules sont comptées une par une par extinction du faisceau optique représenté en Figure 2.

En mode photométrique, le nombre de particule n'est pas directement déterminé ; un flux constant de particules est alors détecté au niveau du système optique lorsque leur concentration est élevée. Un traitement plus complexe du signal renvoyé par le dispositif optique est réalisé pour connaître la concentration en nombre des particules [62].

Certains CNC fonctionnent avec un seul mode de détection sur leur totalité de leur gamme de mesure et d'autres passent d'un mode à l'autre en fonction de la concentration en nombre. Pour ces appareils, le basculement entre les deux modes de détection n'est pas instantané dès lors que la concentration dépasse une valeur limite. Il existe une phase intermédiaire où une correction de coïncidence est appliquée. Cette correction permet de prendre en compte les situations où plusieurs particules coïncident au niveau du système optique.

2.3. Temps de réponse

Une campagne de mesure visant à connaître les temps de réponse de chacun des CNC disponibles au laboratoire a été réalisée. Les données obtenues sont introduites dans des modèles mathématiques adaptés afin de déterminer avec précision le temps de réponse ascendant à 95 % et le temps de réponse descendant à 5 % de chaque compteur.

Le Tableau 1 regroupe les temps de réponse expérimentaux des différents CNC étudiés, qui sont :

- P-Trak et 3007 (TSI) : appareils compacts, autonomes et portables, créés pour des mesures sur le terrain,
- 5.403, 5.401 (Grimm) et 3786 (TSI) : appareils transportables, non autonomes, plus contraignants à déplacer, adaptés pour des mesures en laboratoire ou à poste fixe.

Les faibles temps de réponse du P-Trak et du 3007 sont en adéquation avec leur champ d'utilisation. En effet ces appareils, destinés aux mesures en temps réels sur des postes de travail, détectent plus vite les variations de concentration en nombre de particules dans une atmosphère étudiée.

Le temps de réponse des CNC n'est pas un facteur limitant en laboratoire dans la mesure où les aérosols générés sont stables. En revanche, des précautions doivent être prises lors de l'interprétation de données obtenues sur des aérosols aux concentrations très variables dans le temps (par exemple lors de la mesure de pics d'exposition) lorsque les temps de réponse des CNC utilisés sont élevés (par exemple le CNC 5.403 Grimm).

Tableau 1 : Comparaison des temps de réponse des CNC du laboratoire

CNC	Débit de prélèvement (L.min ⁻¹)	Temps de réponse ascendant t _{95%} (s)	Temps de réponse descendant t _{5%} (s)
P-Trak (TSI)	0,7	4,4	4,2
5.403 (Grimm)	0,3	11,6	4,3
	1,5	6,5	4,5
5.401 (Grimm)	0,3	6,9	6,1
	1,5	7,7	7,5
3007 (TSI)	0,7	3,1	3,5
3786 (TSI)	0,3	3,8	2,6

2.4. Tableau comparatif de CNC

Les performances (efficacité de comptage, temps de réponse, intercomparaison) des CNC ont fait l'objet d'études menées aussi bien en laboratoire [63-71] que sur le terrain [72, 73]. Si leur fonctionnement est bien documenté, des travaux portant sur leur calibration [56, 74-76] ainsi que la correction de coïncidence [62] restent d'actualité.

Outre le mode de détection, un élément capital pour caractériser un CNC est son efficacité de détection à 50 % notée d_{50} . Il s'agit du diamètre minimum des particules pour lequel un CNC compte une particule sur deux. Des courbes d'efficacité de comptage variant de 0 à 100 % existent pour chaque CNC. Grâce à ce genre de courbe, il est possible de savoir quel CNC sera le plus adapté pour un aérosol défini, en fonction de sa distribution granulométrique.

A notre connaissance, seule une publication récente [75] a proposé d'établir la courbe d'efficacité de détection jusqu'à des tailles de particules de 10 μm , permettant d'accéder au diamètre maximal, comme le montre la ci-dessous.

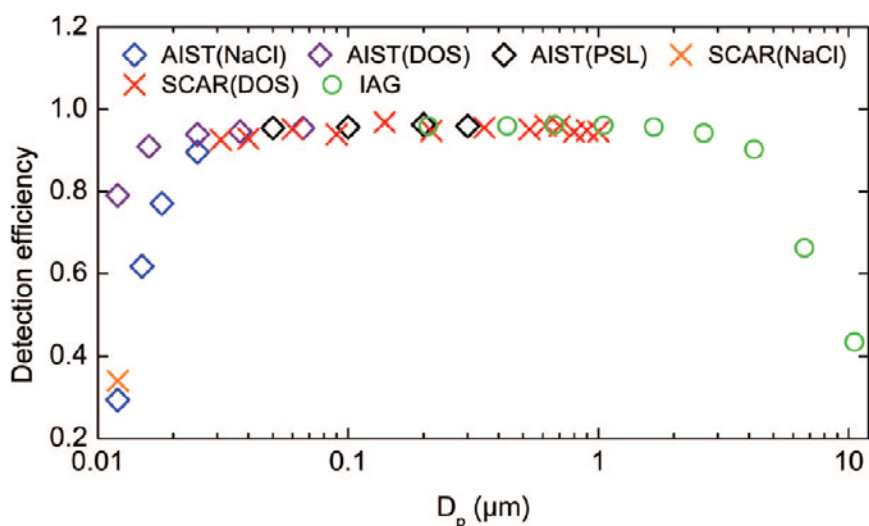


Figure 5 : Efficacité de détection du CNC 3772 (TSI), d'après Yli-Ojanperä *et al.* [75]

D'après les fabricants, le diamètre maximal de mesure des CNC est de l'ordre de quelques micromètres. Seule l'utilisation d'un sélecteur (type cyclone) en amont permet de connaître précisément la gamme de mesure d'un CNC.

Le Tableau 2 regroupe l'état des connaissances établi à partir de recherches bibliographiques. Ce tableau est non-exhaustif, il ne regroupe qu'une partie des CNC existants parmi une quarantaine disponible sur le marché (toutes technologies confondues). Il permet de se rendre compte de la diversité des caractéristiques métrologiques des instruments utilisés.

Tableau 2 : Tableau comparatif de CNC établi par étude bibliographique

Modèle de CNC	Source	Débit (L.min ⁻¹)	Gamme de concentration (Mode de détection)	Erreur de mesure	d ₅₀ (nm)
TSI PTRAK 8525	[72]	0,7	0 - 5.10 ⁵ cm ⁻³ (SCM)	pas spécifié	20
TSI 3007		0,7	0 - 1.10 ⁵ cm ⁻³ (SCM)	20%	10,5
TSI 3772	[63, 75]	1,0	0 - 10 ⁴ cm ⁻³ (SCM)	10%	9,4
TSI 3786	manuel	0,3	0 - 10 ⁵ cm ⁻³ (SCM)	pas spécifié	3,9
TSI 3787	manuel	0,6	0 - 2,5.10 ⁵ cm ⁻³ (SCM)	10%	5,0
TSI 3788	manuel	0,3	0 - 4.10 ⁵ cm ⁻³ (SCM)	10%	2,5
TSI 3776	[63] + manuel	0,3 ou 1,5	0 - 3.10 ⁵ cm ⁻³ (SCM)	10%	2,5
TSI 3025		0,3	0 - 10 ⁵ cm ⁻³ (SCM)	<2% à 10 ⁴ cm ⁻³	3,6
TSI 3785		1,0	0 - 2.10 ⁴ cm ⁻³ (SCM) 2.10 ⁴ - 10 ⁶ cm ⁻³ (PM)	pas spécifié	5,8
TSI 3010	[70]	1,0	0 - 10 ⁴ cm ⁻³ (SCM)	<1% à 1.10 ³ cm ⁻³ <5% à 1.10 ⁴ .cm ⁻³	10
TSI 3022 A		0,3 ou 1,5	0 - 10 ³ cm ⁻³ (SCM) 10 ³ - 10 ⁴ cm ⁻³ (LTM) 10 ⁴ - 10 ⁷ cm ⁻³ (PM)	<2% à 1.10 ³ cm ⁻³	6,5
TSI 3025 A		0,3	0 - 10 ⁵ cm ⁻³ (SCM)	pas spécifié	2,5
TSI 3760	[68]	1,4	pas spécifié	pas spécifié	15
Grimm 5.401/5.403	manuel	0,3 ou 1,5	0 - 2.10 ⁴ cm ⁻³ (SCM) 2.10 ⁴ - 10 ⁷ cm ⁻³ (PM)	5% (SCM) 10% (PM)	4,5
Grimm 5.410/5.412	Manuel	0,6	0 - 10 ⁵ cm ⁻³ (SCM) 10 ⁵ - 10 ⁷ cm ⁻³ (PM)	5% (SCM) 10% (PM)	4,0
Grimm 5.414	Manuel	0,3 ou 0,6	0 - 1,5.10 ⁵ cm ⁻³ (SCM) 1,5.10 ⁵ - 10 ⁷ cm ⁻³ (PM)	5% (SCM) 10% (PM)	4,0
Grimm 5.416	Manuel	0,3	0 - 1,5.10 ⁵ cm ⁻³ (SCM) 1,5.10 ⁵ - 10 ⁷ cm ⁻³ (PM)	5% (SCM) 10% (PM)	4,0

SCM : single count mode ; PM : photometric mode ; LTM : live time mode

3. Le dispositif de vérification des CNC : le DCC (dispositif de contrôle des compteurs, ou *device for counter check*)

Dans le cadre de ses travaux de recherche sur les nanomatériaux, le laboratoire de Métrologie des Aérosols de l'INRS a fait l'acquisition d'un dispositif de génération d'aérosol de référence. Ce dispositif a pour objectif d'approfondir les connaissances des instruments de mesures actuelles et d'être en mesure de qualifier les appareils visés comme étant conformes aux exigences définies.

Cette approche permet de vérifier rapidement la capacité d'un CNC à mesurer une concentration en nombre en restant dans les tolérances définies. Une procédure d'utilisation a par ailleurs été élaborée (cf. section 4).

3.1. Description du DCC

A l'heure actuelle, il n'existe pas de standard permettant de vérifier l'exactitude des mesures réalisées avec un CNC. Comme mentionné au paragraphe 1.2, l'étalonnage d'un CNC met en œuvre le couple DMA - électromètre. Ces appareils sont très onéreux et cette démarche implique que la structure soit accréditée pour mener une campagne d'étalonnage.

L'objectif du dispositif mis en œuvre ici n'est donc pas d'étalonner ni de calibrer des CNC, mais de vérifier au laboratoire leur bon fonctionnement.

Pour ce faire, il est essentiel de posséder à la fois :

- Un CNC étalonné qui sert de référence.
- Un dispositif de génération maîtrisé.

Le CNC de référence devra être en cours de validité et étalonné par un organisme certifié et posséder un certificat d'étalonnage à jour avant chaque campagne de vérification. Le dispositif Calibration Tool conçu par la société allemande ITEM Fraunhofer permet d'obtenir un aérosol de DEHS (di-éthyl-hexyl-sebaçate : liquide huileux) maîtrisé [59, 60].

L'association d'un CNC de référence et de ce dispositif constitue le DCC. Il permet, à travers une procédure et fiches techniques détaillées, de vérifier l'exactitude d'un CNC à mesurer la concentration en nombre lors de la génération d'un aérosol maîtrisé.

Le dispositif est basé sur le principe physique de la coagulation Brownienne et sur le temps de résidence des particules dans une enceinte. Des particules liquides sont continuellement créées dans un réservoir parfaitement agité. Le schéma en Figure 6 illustre le principe de fonctionnement de la génération de l'aérosol dans le Calibration Tool.

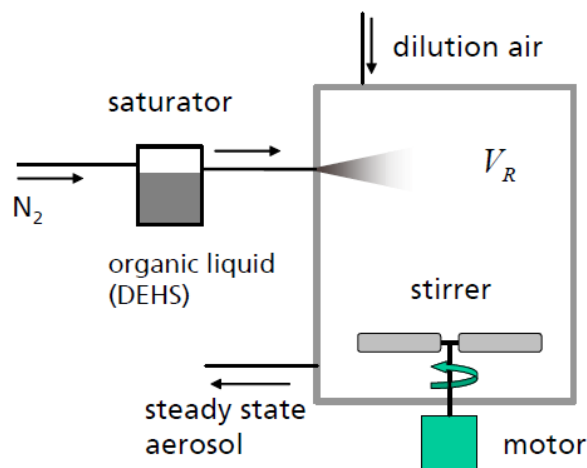


Figure 6 : Principe de fonctionnement de la génération d'aérosol dans le Calibration Tool (d'après Detailer manual on the Calibration Tool, W. Koch)

La Figure 7 représente le dispositif Calibration Tool dans sa globalité. A noter que ce dispositif est positionné dans une enceinte ventilée de manière à ce que l'opérateur soit protégé en cas de fuite accidentelle (enceinte en surpression). La Figure 8 est un schéma technique du dispositif.



Figure 7 : Vue d'ensemble du Calibration Tool

Flow scheme of the "calibration tool"

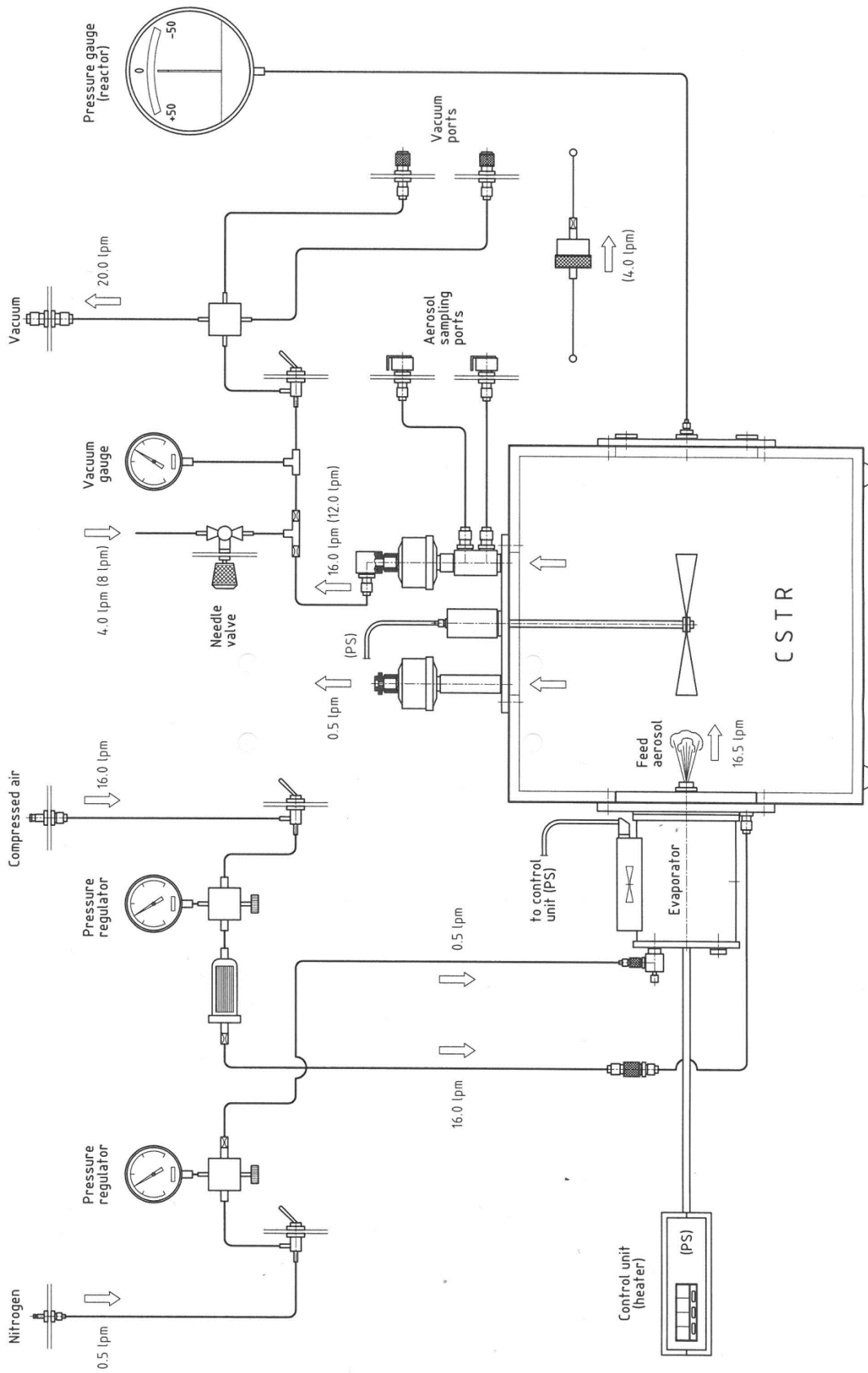


Figure 8 : Schéma technique du Calibration Tool (d'après W. Koch)

Un réservoir de DEHS chauffé à 185°C est alimenté en azote. Le DEHS est vaporisé en très grande concentration dans une chambre de dilution. La vapeur de DEHS coalesce rapidement sous forme de particules liquides qui sont diluées par l'injection d'air comprimé. Un ventilateur permet d'assurer une agitation homogène dans l'enceinte. Il n'y a pas d'interruption tant que le système est alimenté en azote et air et que le DEHS est chauffé. La génération de particules est continue dans le temps. L'enceinte fait un volume total de 40 litres. Pour fonctionner correctement, le Calibration Tool requiert :

- une alimentation en azote (débit massique de 0,5 L.min⁻¹ soit 1 bar de pression),
- une alimentation d'air comprimé (débit massique de 16 L.min⁻¹ soit 1,2 à 1,5 bar de pression),
- l'utilisation d'une pompe (débit minimum 20 L.min⁻¹),
- deux prises de courant (d'après le manuel d'utilisation).

La pompe joue un rôle essentiel dans le dispositif. L'aérosol est généré dans l'enceinte avec un débit de 16,5 L.min⁻¹. La pompe extrait une partie de l'aérosol à 16 L.min⁻¹ à travers un premier filtre. L'enceinte est en légère surpression et l'aérosol en excès quitte l'enceinte à travers un second filtre avec un débit de 0,5 L.min⁻¹. Ainsi, l'air extérieur ne pénètre pas dans l'enceinte et ne dilue pas l'aérosol généré. Il est extrêmement important de toujours vérifier ce point (cf, étapes 10 à 12 du mode opératoire).

Il y a 2 x 3 ports d'acquisition sur l'enceinte du Calibration Tool et 2 ports supplémentaires sur la façade utilisateur en métal. Pour éviter de diluer l'aérosol dans l'enceinte, la somme des débits de prélèvement des instruments de mesures connectés au Calibration Tool ne doit pas excéder 16,5 L.min⁻¹.

3.2. Caractérisation des aérosols produits

En préalable à l'élaboration d'un protocole de vérification des CNC, des expérimentations ont été réalisées pour déterminer les caractéristiques de génération du Calibration Tool, visant à étudier :

- la cinétique d'établissement de l'aérosol dans l'enceinte,
- la stabilité dans le temps de la distribution granulométrique et de la concentration en nombre,
- la répétabilité des caractéristiques des aérosols.

Des essais complémentaires sur le choix du point de prélèvement et l'utilisation d'un système de dilution ont également été réalisés.

Dans la suite de ce document, un aérosol sera considéré stable si les trois conditions suivantes sont respectées :

- Le coefficient de variation sur le mode, noté CV_{mode} , de la distribution granulométrique en nombre des particules est inférieur à 10 % ;

- Le coefficient de variation sur l'étendue¹, noté $CV_{\text{étendue}}$, de la distribution granulométrique en nombre est inférieur à 5 % ;
- Le coefficient de variation sur la concentration en nombre, noté CV_{CN} , est inférieur à 3 %.

3.2.1. Cinétique d'établissement de la distribution auto-préservée

L'étude cinétique permet de comprendre le comportement de l'aérosol lors de sa génération. Il est possible de suivre son évolution et de déterminer le temps nécessaire pour obtenir une distribution stable dans le temps. La stabilité d'un aérosol est caractérisée par sa distribution granulométrique en nombre et sa concentration en nombre. Les mesures réalisées dans cette partie ont été faites à l'aide d'un SMPS après nettoyage de l'enceinte du Calibration Tool.

La Figure 9 représente l'évolution de la distribution granulométrique de l'aérosol dans l'enceinte en fonction du temps ; la Figure 10 décrit l'évolution de la concentration en nombre de l'aérosol (issue de la somme des canaux du SMPS).

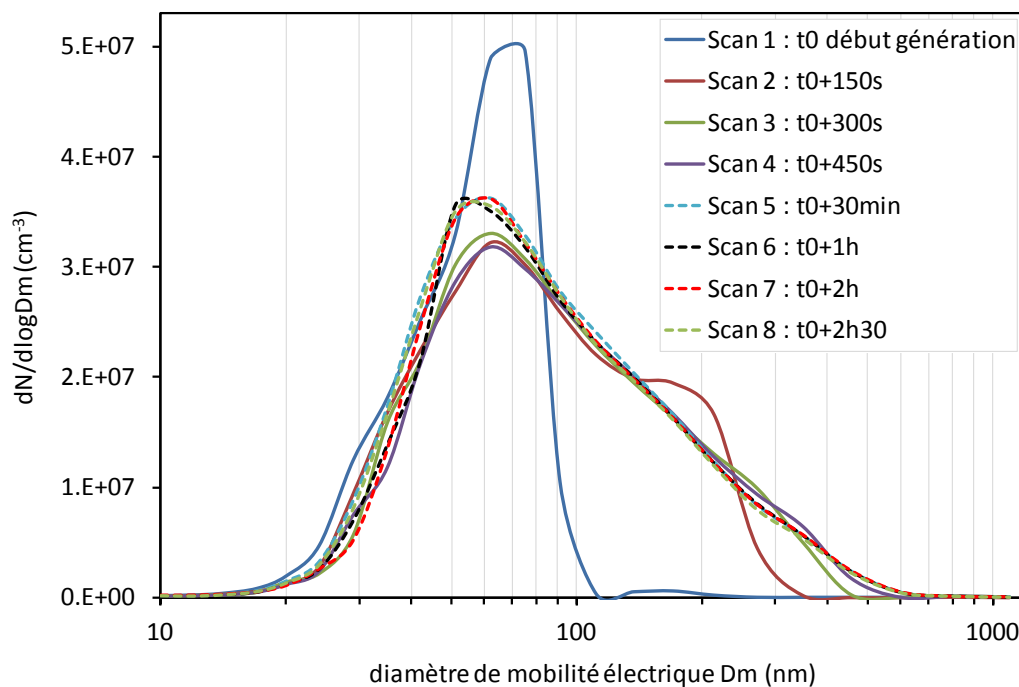


Figure 9 : Evolution de la distribution granulométrique de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration Tool en fonction du temps

¹ L'étendue sera calculée ici en considérant les diamètres de particules correspondant à 10 % et 90 % de la distribution cumulée en nombre (*i.e.* la plage de diamètres pour laquelle la concentration en nombre est supérieure à 10 % de la concentration totale)

Sur la Figure 9, les scans 1 à 4 mettent en évidence l'existence d'une phase de transition pendant laquelle la distribution s'établit ; les scans 5 à 8 montrent des distributions granulométriques clairement superposées. Le coefficient de variation sur le mode de ces dernières distributions est inférieur à 10 % et celui sur l'étendue est inférieur à 4 % sur cette période. La Figure 10 indique que, pendant la première heure de génération, la concentration dans l'enceinte s'établit. Après cette phase transitoire, la concentration en nombre dans l'enceinte varie de moins de 3 %.

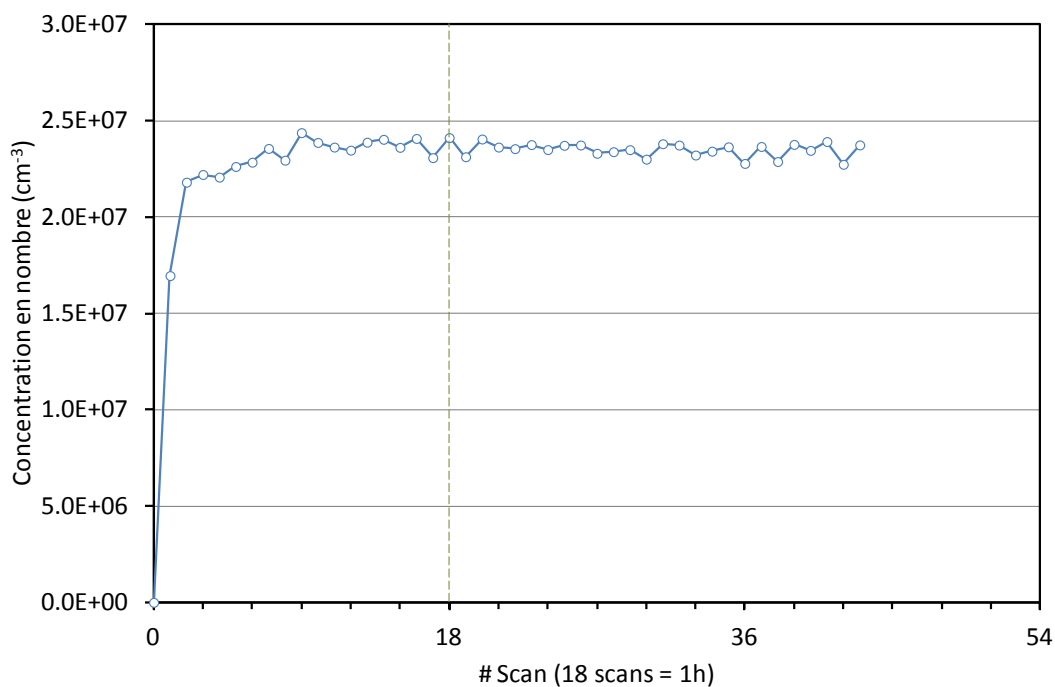


Figure 10 : Evolution de la concentration en nombre de l'aérosol dans l'enceinte du Calibration Tool en fonction du temps

La société Fraunhofer, qui a conçu et commercialise ce dispositif, préconise d'attendre entre 45 et 60 minutes avant d'obtenir un aérosol stable ($CV_{CN} < 3\%$). Ces observations sont en accord avec les préconisations du constructeur.

3.2.2. Préservation de la distribution et de la concentration en nombre dans l'aérosol

Une fois que la stabilité de l'aérosol est atteinte dans l'enceinte, il est important de vérifier que cette stabilité est entretenue. L'évolution de la distribution et de la concentration ont été suivies sur 6 journées de 7 heures de façon à s'assurer de la répétabilité du dispositif.

A titre d'exemple, la Figure 11 représente le suivi de la distribution sur une journée de 7h. L'objectif de cet essai est de s'assurer que l'aérosol reste stable. Après une heure de

génération, les distributions granulométriques sont très peu dispersées, le coefficient de variation lié au mode est inférieur à 7 % et celui lié à l'étendue est inférieur à 2 %, comme l'indique le Tableau 3.

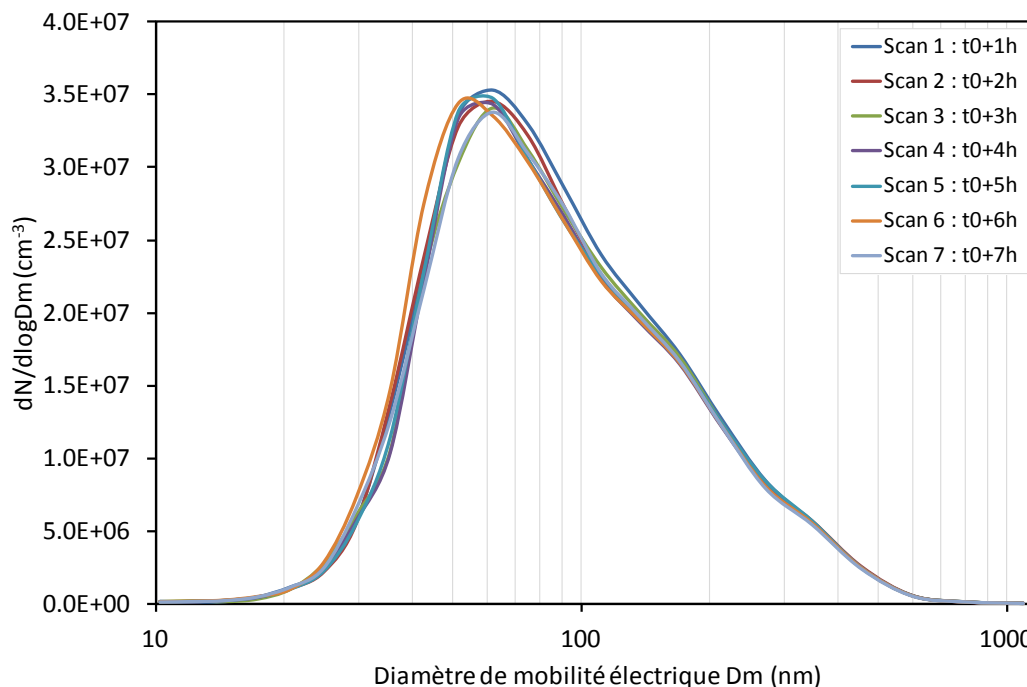


Figure 11 : Distributions granulométriques de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration Tool heure par heure au cours d'une journée

Tableau 3 : Caractéristiques des distributions granulométriques de la Figure 11

Scan #	Mode (nm)	Concentration (10^7 cm^{-3})	Etendue (nm)
1	62	2,35	425,8
2	62	2,29	425,8
3	62	2,23	430,7
4	62	2,22	430,7
5	62	2,25	430,7
6	51	2,31	430,7
7	62	2,23	430,7
Moyenne	60,5	2,27	429,3
Ecart-type	4,01	0,05	2,4
CV	7 %	2 %	1 %

La Figure 12 illustre l'évolution de la concentration en nombre au cours du temps sur 7 heures de génération après avoir atteint le régime continu.

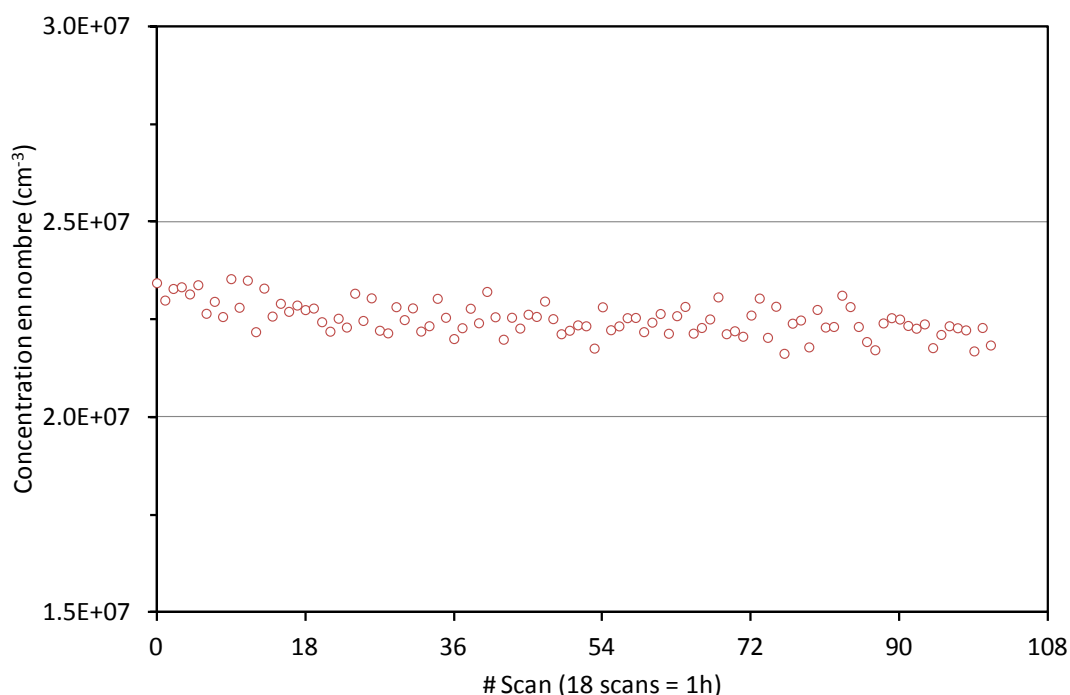


Figure 12 : Evolution de la concentration en nombre en fonction du temps de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration au cours d'une journée d'essai

La Figure 12 indique que la concentration en nombre de particules est très stable. Pendant la génération, son coefficient de variation est inférieur à 3 %, ce qui est très satisfaisant.

Des mesures faites sur 6 jours de 7 heures de génération indiquent un coefficient de variation moyen de la concentration en nombre CV_{CN} de l'ordre de 1,6 % après la première heure de génération.

Pour conclure, **après une heure de génération, l'aérosol reste stable** tant au niveau de sa concentration ($CV_{CN} < 2 \%$), que de sa distribution granulométrique ($CV_{mode} < 7 \%$ et $CV_{étendue} < 2 \%$).

3.2.3. Répétabilité

Bien qu'une campagne de comparaison s'effectue sur une courte durée et par comparaison à une mesure de référence réalisée en simultané, il est intéressant de s'interroger sur la faculté du dispositif à reproduire le même aérosol sur plusieurs jours. Les distributions granulométriques illustrées sur la Figure 13 ont toutes été mesurées après 5 heures de génération sur 6 jours.

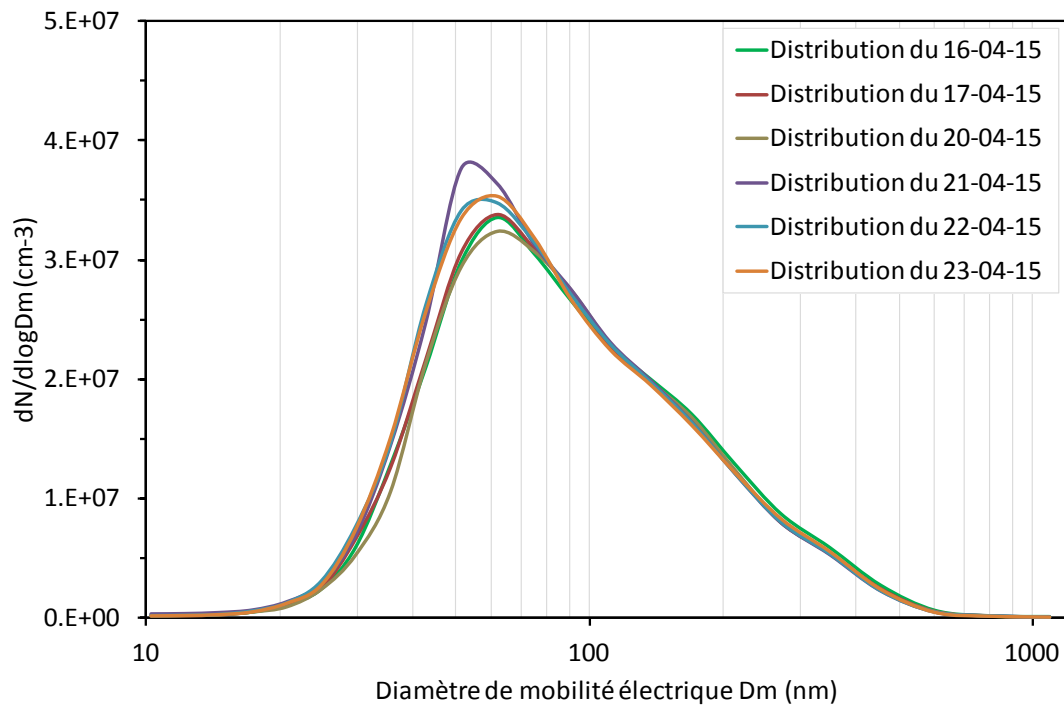


Figure 13 : Courbes illustrant la répétabilité journalière de la distribution granulométrique des aérosols produits

Entre chaque jour, la génération a été stoppée et le Calibration Tool éteint pour la nuit. Les coefficients de variation liés à la concentration et à l'étendue sont inférieurs à 3% et celui lié au mode est inférieur à 7%, comme le montre le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des distributions granulométriques de la Figure 13

Jour	Mode (nm)	Concentration (10^7 cm^{-3})	Etendue (nm)
16/04	62	2,23	430,7
17/04	62	2,31	430,7
20/04	62	2,28	425,8
21/04	51	2,36	430,7
22/04	62	2,40	430,7
23/04	62	2,30	430,7
Moyenne	60,3	2,3	429,9
Ecart-type	4,3	0,1	2,0
CV	7 %	3 %	0 %

De la même manière, la Figure 14 représente l'évolution des concentrations en nombre relatives à la concentration moyenne du 16-04-15 (date de première utilisation) sur une journée de 7 heures pendant 6 jours.

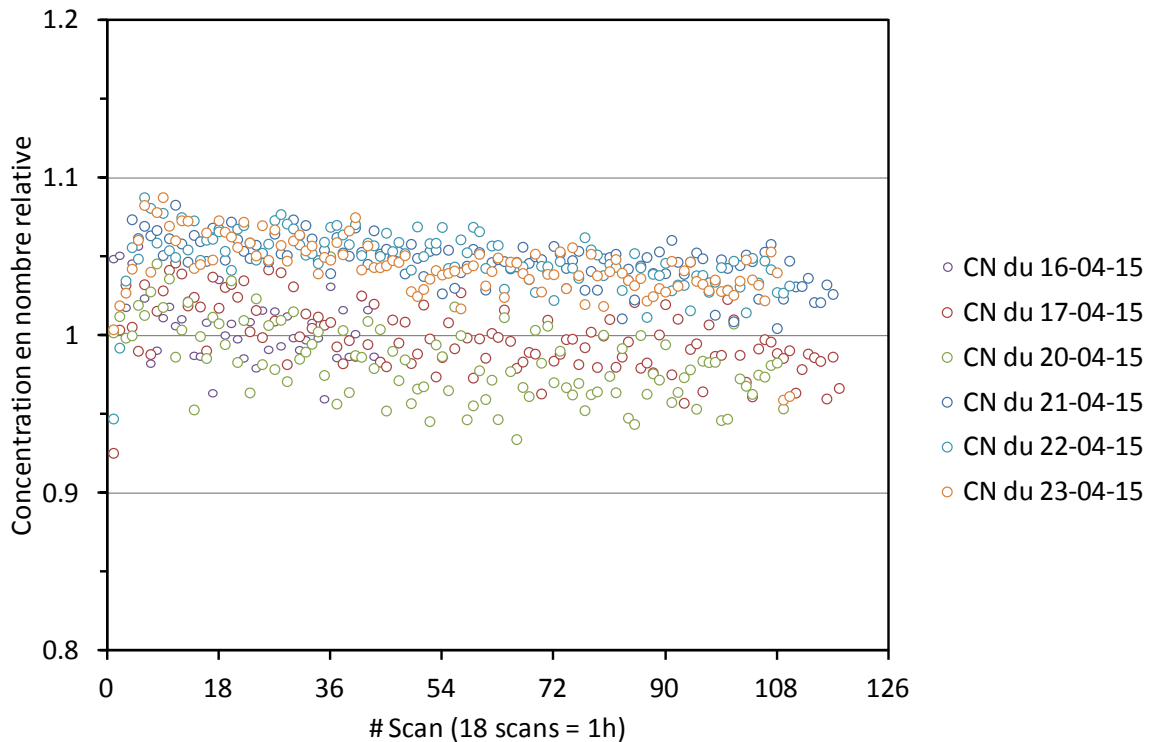


Figure 14 : Répétabilité journalière de la concentration en nombre des aérosols produits

Les concentrations en nombre **varient légèrement de jour en jour ($\pm 10\%$)**, mais ce phénomène n'a aucune incidence sur les campagnes de vérification des CNC. En effet, le but de ce dispositif est de générer un aérosol stable pendant un laps de temps relativement court (10 minutes) pour pouvoir comparer des mesures de concentration réalisées avec différents CNC en parallèle.

3.2.4. Dilution

En sortie du Calibration Tool, la concentration en nombre de particule est environ de l'ordre de $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Cette concentration est trop importante pour quasiment tous les CNC (se référer au Tableau 2), il est donc nécessaire d'équiper le dispositif de génération d'un système de dilution.

Le choix s'est porté sur l'ajout d'une ligne d'air filtré (HEPA) et la disposition d'une vanne manuelle sur la ligne principale contenant l'aérosol. Ainsi, en fonction du niveau d'ouverture de cette vanne, le taux de dilution peut être modifié à souhait par

l'utilisateur. Enfin, une chambre d'homogénéisation a été ajoutée avant le flow splitter auquel sont connectés les CNC étudiés (Figure 15).

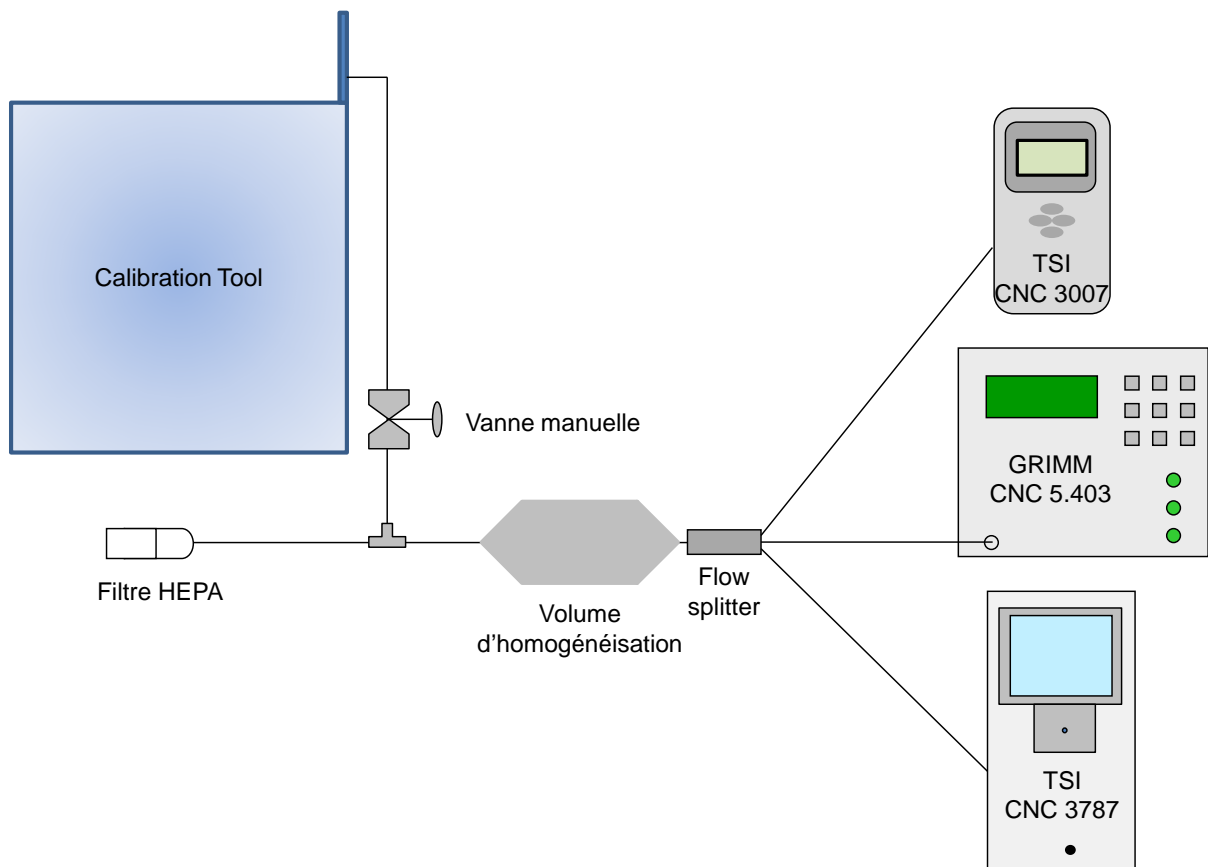


Figure 15 : Schéma du Calibration Tool avec ajout de la ligne de dilution et du volume d'homogénéisation (exemple de trois mesures simultanées)

Compte tenu (1) du temps de séjour important entre le prélèvement au sein de l'enceinte du Calibration Tool et la mesure, et (2) du niveau de concentration en nombre très élevé, la distribution granulométrique des aérosols produits est sensiblement différente en fonction de la concentration en nombre totale désirée (ou du taux de dilution appliqué).

La Figure 16 présente les distributions granulométriques pour différents niveaux de dilution. A noter que ces mesures ont été réalisées après une heure de génération. La Figure 17 indique le diamètre modal mesuré en fonction de la concentration totale. Ainsi, contrairement à ce qui est indiqué sur la Figure 11, le mode de la distribution varie entre 220 et 140 nm lorsque la concentration totale passe de 20 000 à 220 000 cm^{-3} . Cette variation est liée au processus de coagulation / coalescence qui se produit entre le prélèvement dans l'enceinte et le point de mesure (temps de séjour important dans la ligne d'échantillonnage).

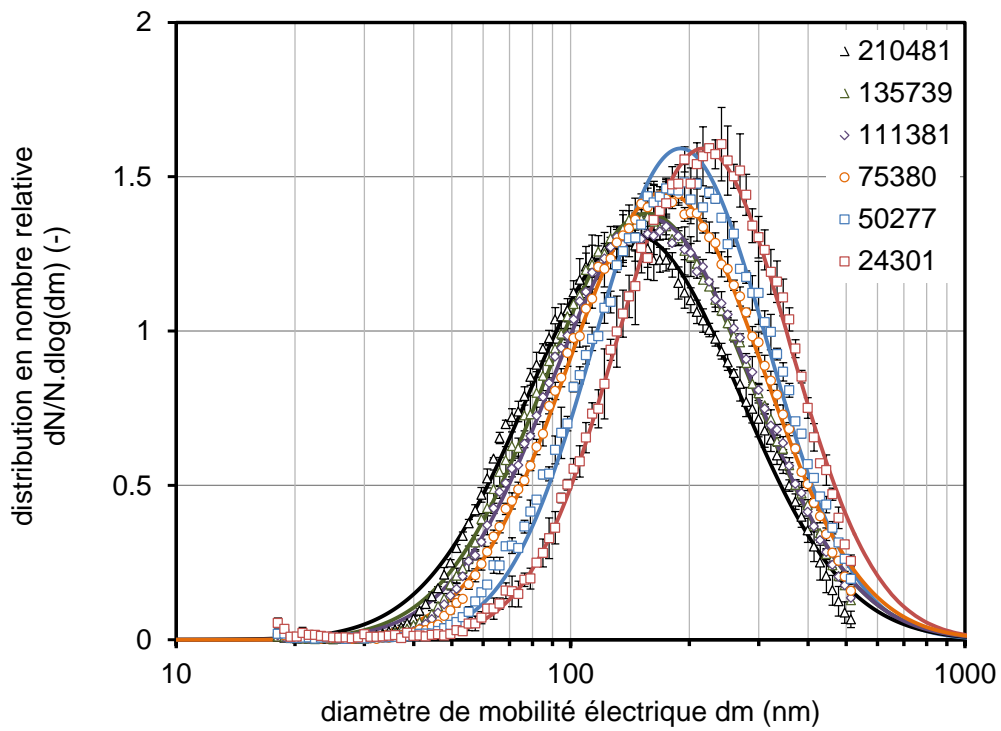


Figure 16 : Comparaison entre les distributions granulométriques de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration Tool pour différents niveaux de dilution ; les valeurs indiquent la concentration totale mesurée avec un CNC en parallèle

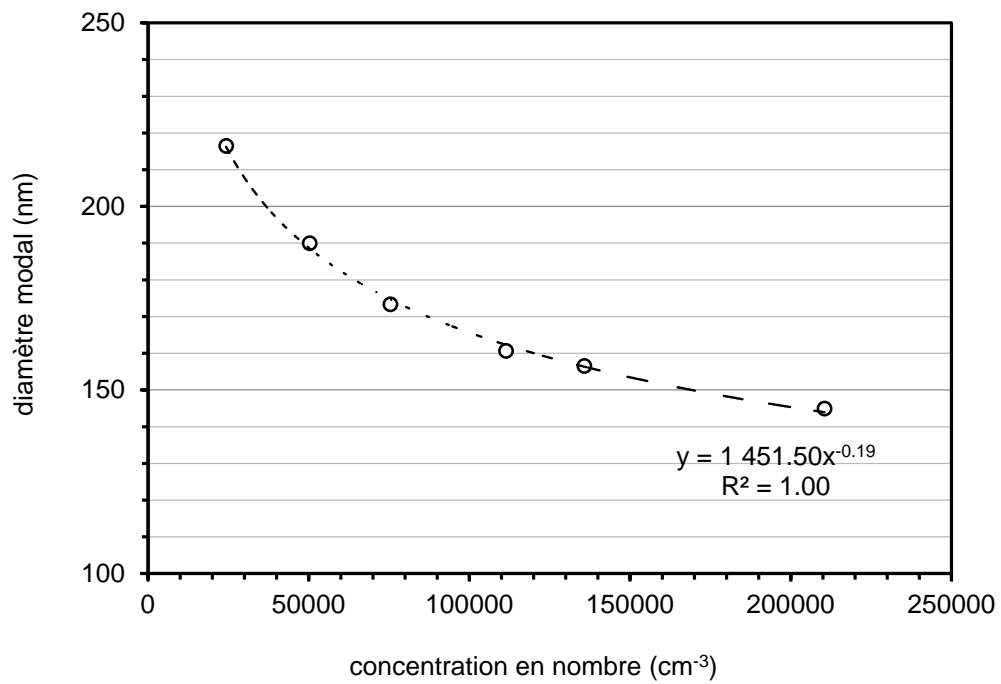


Figure 17 : Evolution du diamètre modal de l'aérosol généré dans l'enceinte du Calibration Tool pour différents niveaux de dilution en fonction de la concentration totale

3.2.5. Port de mesure

Le Calibration Tool possède 8 ports d'échantillonnage : 2 sur la façade utilisateur et 6 sur l'enceinte. Pour réaliser une étude comparative rigoureuse de CNC, il est judicieux de s'interroger sur le point de prélèvement de l'aérosol à utiliser afin de mesurer les concentrations les plus stables.

La Figure 18 représente les coefficients de variation de la concentration en nombre en fonction du point de prélèvement et du taux de dilution appliqué.

Les coefficients de variation sont plus faibles lorsque les mesures sont réalisées sur les ports de l'interface. L'origine de cet écart est identifiée : les ports d'acquisition sur l'enceinte sont directement placés en face du ventilateur qui assure l'homogénéisation de l'aérosol dans l'enceinte. Le mouvement du ventilateur brasse l'aérosol et induit certainement une perturbation au niveau des zones de prélèvement. Ces perturbations sont ressenties par les CNC et se traduisent par des variations plus élevées sur les mesures (données SMPS).

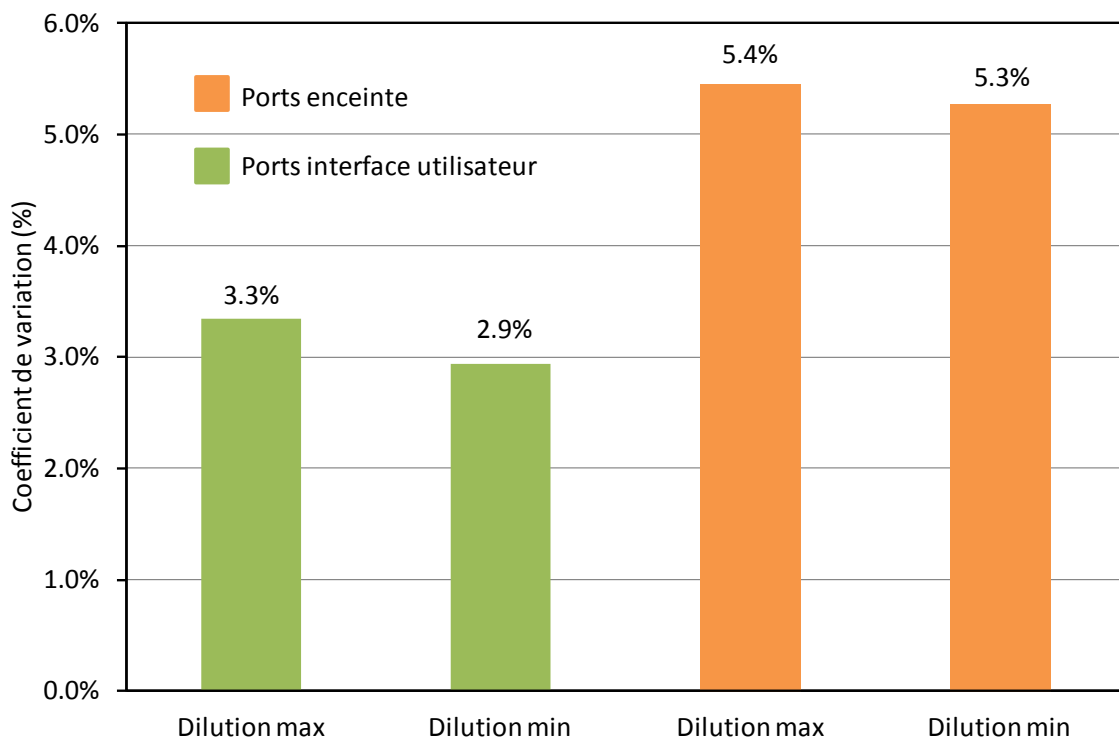


Figure 18 : Coefficient de variation des concentrations en nombre dans l'enceinte du Calibration Tool en fonction du point de prélèvement

Pour se placer dans les conditions optimales d'utilisation du dispositif, il est donc fortement recommandé **d'utiliser les ports de la façade utilisateur** pour effectuer des mesures de concentration ou de distribution granulométrique.

Cependant, pour des raisons pratiques, le port central de l'enceinte a été utilisé. Ceci ne perturbe en rien les résultats expérimentaux de comparaison de CNC car seules les concentrations moyennes sont comparées entre-elles.

3.2.6. Préconisations pour l'utilisation optimale du Calibration Tool

Le dispositif Calibration Tool permet d'obtenir un aérosol de DEHS stable après **une heure de génération** ($CV_{\text{mode}} < 7\%$, $CV_{\text{étendue}} < 2\%$ et $CV_{\text{CN}} < 3\%$). La concentration en nombre de particules dans l'enceinte est **de l'ordre de $2 \cdot 10^7 \text{cm}^{-3}$** avec une distribution centrée autour d'un **mode à environ 60 nm**. La génération d'aérosols avec ce dispositif est très **répétable** ($CV_{\text{mode}} < 7\%$, $CV_{\text{étendue}} < 3\%$ et $CV_{\text{CN}} < 3\%$).

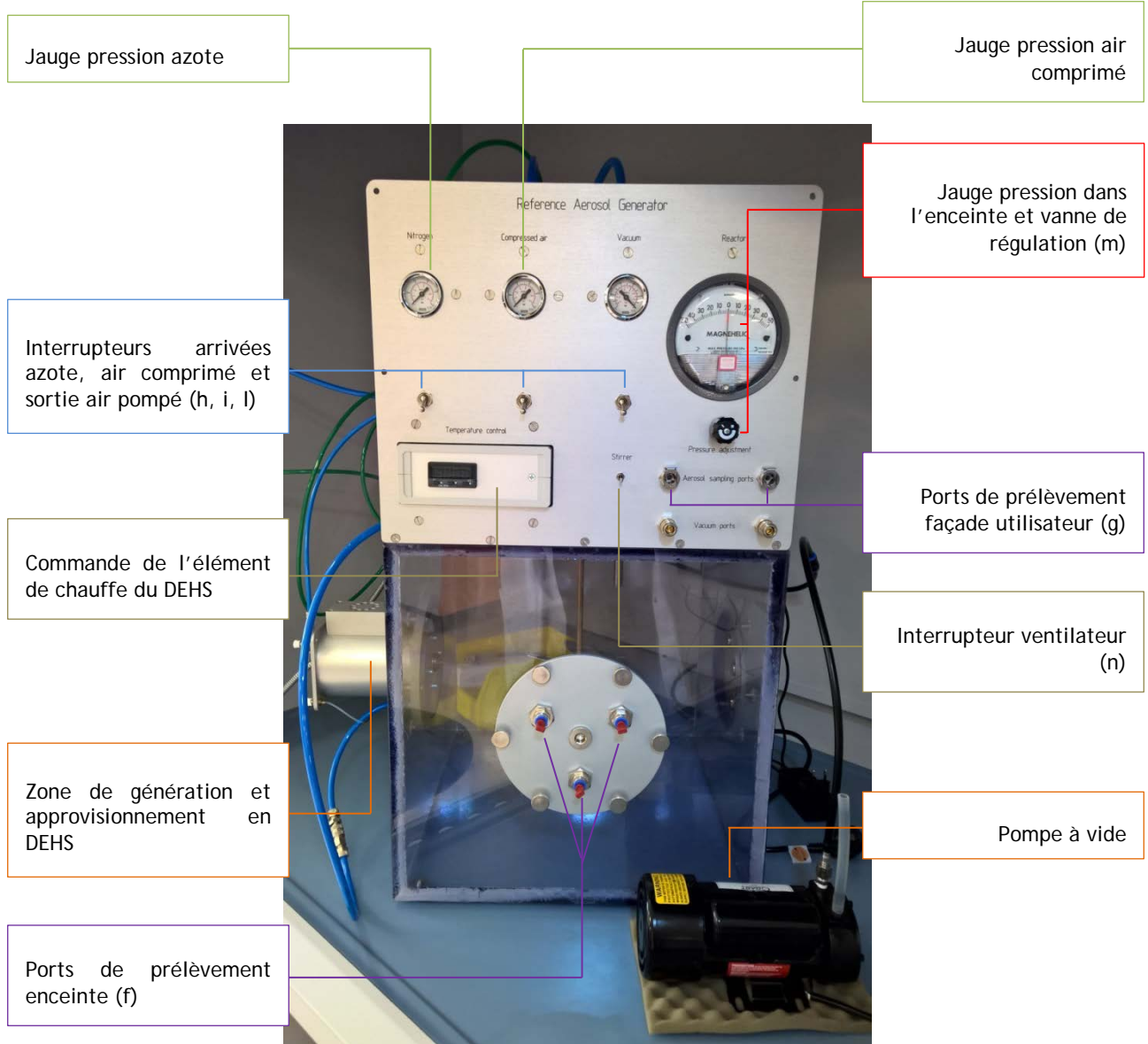
Il est cependant nécessaire d'utiliser un **système de dilution** pour les mesures de concentration en nombre avec la plupart des CNC. Le dispositif retenu met en œuvre une vanne manuelle, une ligne d'air filtré et une chambre d'homogénéisation. En fonction de la dilution choisie, la distribution granulométrique des aérosols mesurés varie en raison des processus d'agglomération / coalescence qui ont lieu entre le point de prélèvement et le point de mesure. Ainsi, **pour une gamme de concentration entre 10 000 et environ $100\,000 \text{cm}^{-3}$** , le mode de la distribution varie entre 240 et 160 nm.



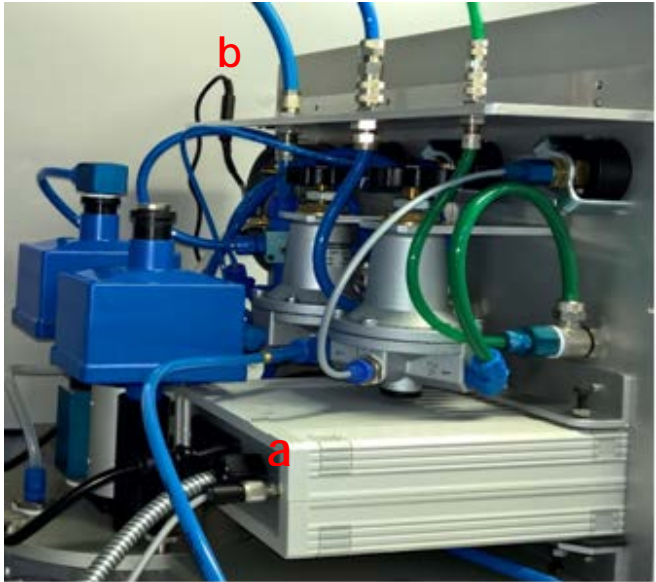
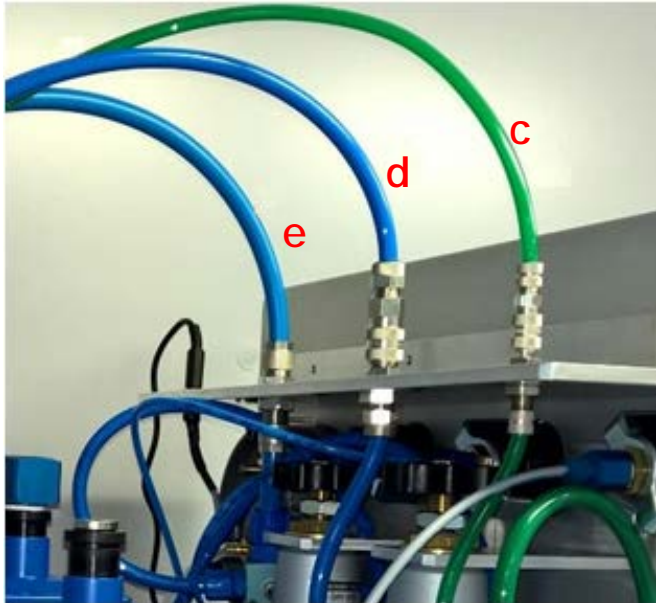
4. Procédure pour mener une campagne de vérification de Compteur(s) de Noyaux de Condensation

	Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation	
Description générale		
<p><u>Matériels et équipements utilisés lors de l'utilisation du Calibration Tool en mode continu:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • azote U pur à 99.99 % en pression minimale de 1bar • air comprimé filtré en pression minimale de 1,2 bar • 2 filtres LP-050 Munktell Kompaktsterilfilter • DEHS pur à 97 % minimum • une pompe ayant un débit minimum de 20 litres par minute à pression atmosphérique • alimentation électrique (x3), tubes, raccords et bouchons étanches • un dispositif de dilution <p><u>Présentation du mode opératoire:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 → 23 : installation du dispositif Calibration Tool en mode continu • 24 → 35 : procédure pour mener une campagne de vérification de CNC à l'aide d'un CNC de référence • 36 → 41 : interprétation des données et résultats • 42 → 47 : rappel caractéristiques et maintenance du Calibration Tool 		
 Manipulation de nanomatériaux → respect des préconisations INRS (ED 6115 2012)		



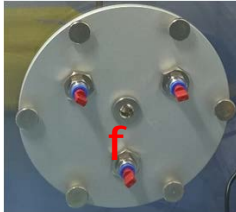
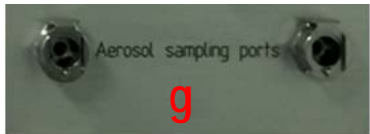


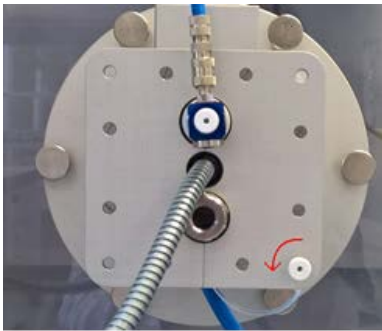
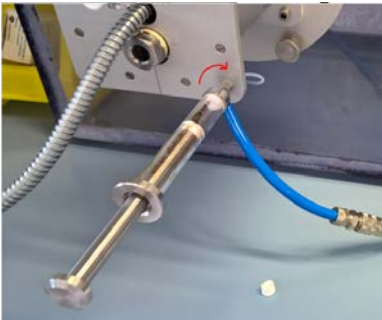
Présentation du dispositif Calibration Tool et description des éléments le composant



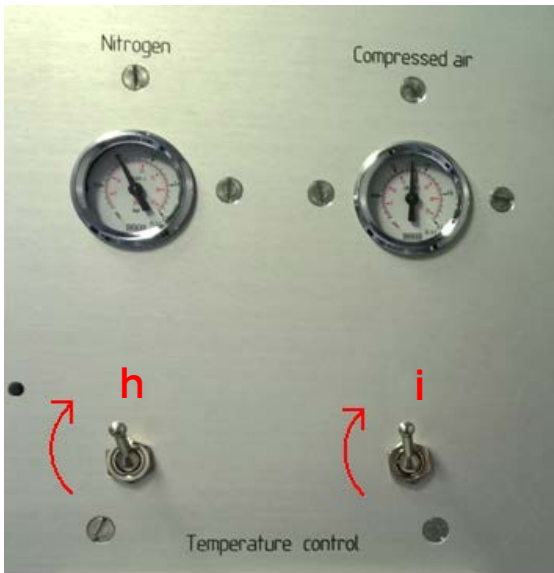



	<h3>Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation</h3>	
<h3>Installation et mise en marche du dispositif</h3>		
<p>Les étapes 1, 2 et 9 sont à réaliser pour une première mise en marche, après tout déplacement du dispositif ou modification des paramètres de pression d'azote et d'air comprimé</p>		
Numéro	Description	Illustration
1	<p>Placer l'enceinte sous sorbonne, et connecter (sans mettre sous tension) toutes les sources d'alimentation: celle qui permet de chauffer le DEHS (a), celle qui alimente l'interface utilisateur (b) et celle qui alimente la pompe</p>	
2	<p>Connecter l'arrivée d'azote, d'air comprimé et la pompe au dispositif. Tuyau vert pour l'azote (c), tuyau bleu diamètre 8mm pour l'air comprimé (d) et tuyau bleu diamètre 10 mm pour la pompe (e)</p>	



Installation et mise en marche du dispositif




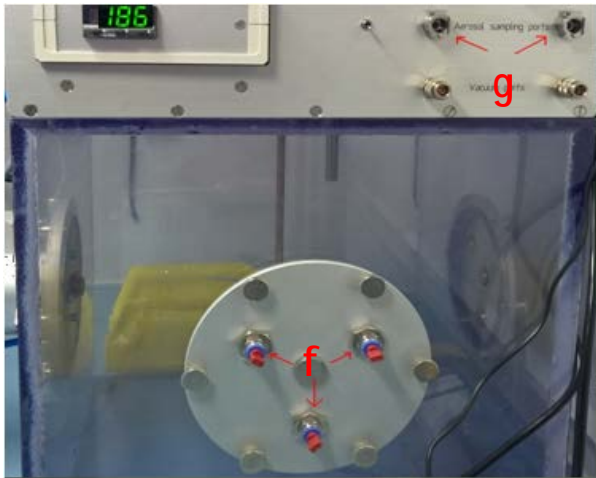
3	<p>S'assurer que les ports d'acquisition sur l'enceinte soient bouchés (f). Les ports d'acquisition sur l'interface utilisateur sont automatiquement fermés dès lors qu'aucun appareil n'y est branché (g)</p>	 
4	<p>S'assurer qu'il y a assez de DEHS dans le réservoir. Si le niveau de DEHS est suffisant, passer directement à l'étape numéro 6</p>	
Si le niveau de DEHS n'est pas suffisant		
	Remplir la seringue de DEHS	
5	<p>Enlever le bouchon en le tournant dans le sens antihoraire sur le réservoir de DEHS (zone fléchée)</p>	
	<p>Mettre la seringue à la place du bouchon en la tournant (horaire) jusqu'à la butée (sans forcer) et injecter le DEHS jusqu'au tiers de la jauge (cf. étape 4)</p>	
	<p>Retirer la seringue en la tournant dans le sens antihoraire et remettre le bouchon en le tournant (horaire) jusqu'à la butée sans forcer</p>	

	<p align="center">Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation</p>	
<p>Installation et mise en marche du dispositif</p>		
6	Alimenter le dispositif en air comprimé filtré et en azote (2 bar min)	
7	Mettre sous tension l'interface utilisateur uniquement !	
8	Actionner les interrupteurs d'arrivée d'azote (h) et d'air comprimé (i)	
9	<p>Régler la pression de l'azote à 1bar (ce qui équivaut à un débit de 0,5 L/min) avec la vanne qui se trouve derrière l'interface utilisateur (j)</p> <p>Régler la pression de l'air comprimé entre 1,2 et 1,5bar (ce qui équivaut à un débit de 16 L/min) avec la vanne qui se trouve derrière l'interface utilisateur (k)</p>	
10	Mettre la pompe sous tension	



Installation et mise en marche du dispositif



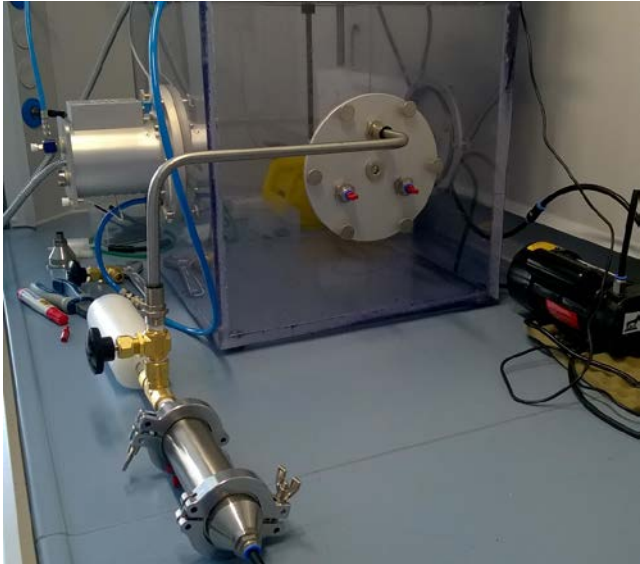


11	Actionner l'interrupteur "Vacuum" (l)	
12	Régler la pression dans l'enceinte à l'aide de la vanne qui se trouve sous le manomètre (m). L'aiguille doit être à 10 ± 5 à gauche du 0, pour que l'enceinte reste en légère surpression	
13	Mettre en marche la ventilation en actionnant l'interrupteur (n)	
14	Allumer le chauffage du DEHS en appuyant sur l'interrupteur derrière l'interface utilisateur (zone fléchée)	



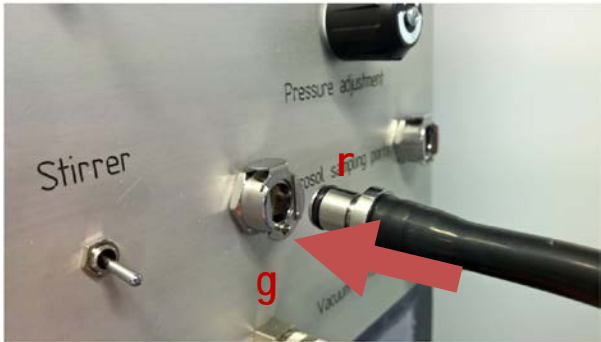
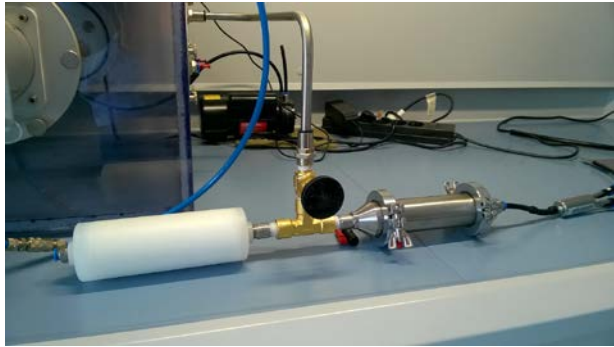
	<h3>Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation</h3>	 
<h3>Installation et mise en marche du dispositif</h3>		
<p>15</p>	<p>Le dispositif est alors en marche et la génération est en cours. La stabilisation sera atteinte 1h après le début de la génération</p>	
<p>16</p>	<p>Le dispositif est doté de 8 ports de prélèvement : 2 x 3 sur l'enceinte (f) et 2 ports sur l'interface utilisateur (g). Au bout d'une heure de génération, il est alors possible de commencer à prélever</p>	
<p>17</p>	<p>Après chaque prélèvement, remettre les bouchons sur les ports d'acquisition sur l'enceinte comme l'illustre l'étape 3. Les ports de l'interface utilisateur sont fermés dès lors qu'aucun appareil n'est branché dessus</p>	







Arrêt du dispositif

18	Eteindre le chauffage du DEHS en appuyant sur l'interrupteur derrière l'interface utilisateur (zone fléchée)	
19	Mettre la pompe hors tension et désactiver l'interrupteur "Vacuum" (l)	
20	Stopper la ventilation en désactivant l'interrupteur (n)	
21	Désactiver les interrupteurs d'arrivée d'azote (h) et d'air comprimé (i)	
22	Mettre hors tension l'interface utilisateur en débranchant la prise	
23	Couper les arrivées d'air et d'azote	

	<h3>Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation</h3>	
<h4>Mise en œuvre de la campagne de vérification de CNC</h4>		
<p>Pour mener à bien une campagne de vérification de CNC, il est nécessaire que le dispositif Calibration Tool soit en marche et que la stabilisation soit atteinte (se référer aux étapes 1 à 17)</p>		
<p>24</p>	<p>Compte tenu de la forte concentration en sortie du Calibration Tool ($\approx 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$) un système de dilution doit être utilisé pour faire des mesures aux CNC.</p> <p>La mise en œuvre d'une vanne manuelle sur la ligne contenant les particules et d'une arrivée d'air filtré de compensation est privilégiée compte tenu de sa facilité et de la possibilité d'ajuster le taux de dilution.</p>	
<p>25</p>	<p>Mettre en place le dispositif de dilution. L'élément (o), sert de chambre d'homogénéisation</p>	
<p>26</p>	<p>Connecter un raccord (p) ou un flow splitter (q) en sortie du système de dilution. Il sera ainsi possible de brancher plusieurs CNC en parallèle</p>	

	<h3>Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation</h3>	
<h4>Mise en œuvre de la campagne de vérification de CNC</h4>		
27	Connecter le CNC de référence sur l'une des sorties du raccord ou du flow splitter, et brancher le ou les CNC à vérifier sur les autres sorties disponibles	
28	Configurer l'acquisition des mesures sur les logiciels adaptés ou sur les appareils eux-mêmes. 1 mesure toutes les 5 secondes pendant 10 min permet de disposer d'une centaine de points de mesure	
29	Connecter le dispositif de dilution sur l'un des deux ports de prélèvement de la façade utilisateur (g) à l'aide d'un raccord autobloquant adéquat (r) et ajuster la pression dans l'enceinte à l'aide de la vanne (m, cf. étape 12)	
30	Lancer l'acquisition des CNC à vérifier ainsi que du CNC de référence. Pour une concentration donnée, le prélèvement dure 10 min maximum	
31	Modifier le niveau de concentration au moyen de la vanne manuelle (ouverture = sens anti-horaire = élévation de concentration, fermeture = sens horaire = diminution de la concentration)	
32	Renouveler l'opération 31 pour balayer une large gamme de concentrations (typiquement, de quelques 10^3 à 10^5 cm^{-3})	

	Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation	 
Mise en œuvre de la campagne de vérification de CNC		
33	Débrancher le dispositif de dilution du Calibration Tool	
34	Une fois l'acquisition terminée: exporter les données, éteindre les appareils et les débrancher du système de dilution	
35	Arrêter la génération et éteindre le dispositif Calibration Tool en suivant les étapes 18 à 23	



Interprétation des données et résultats

36

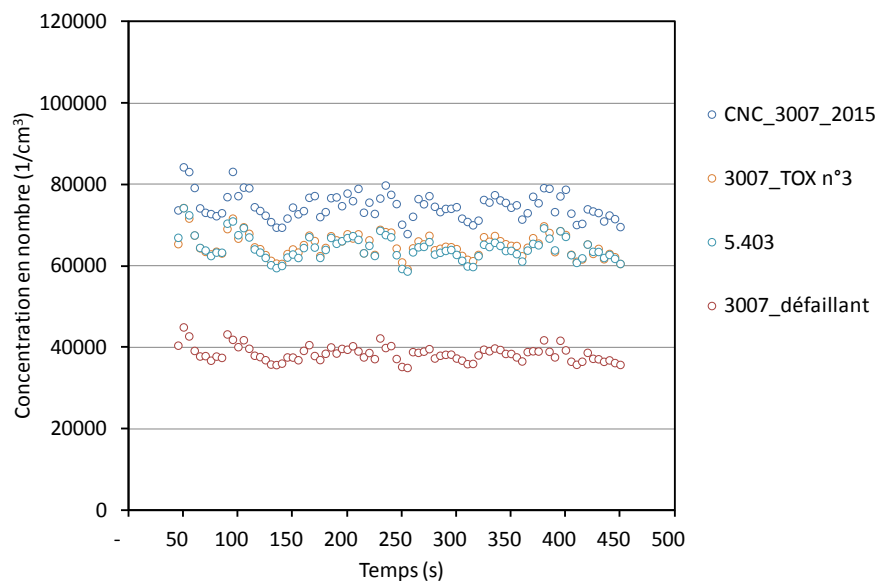
Pour chaque acquisition (mesures faites avec CNC de référence et CNC(s) à vérifier), tracer les courbes de concentration en nombre ($1/\text{cm}^3$) en fonction du temps (s)

37

Dégrossir les données : prendre en compte seulement les zones où la concentration est stable. Les périodes de transition croissantes ou décroissantes en début et fin d'acquisition doivent être supprimées

38

Regrouper toutes les données sur une seule feuille Excel. Tracer sur un même graphique l'évolution des concentrations de chaque acquisition en fonction du temps






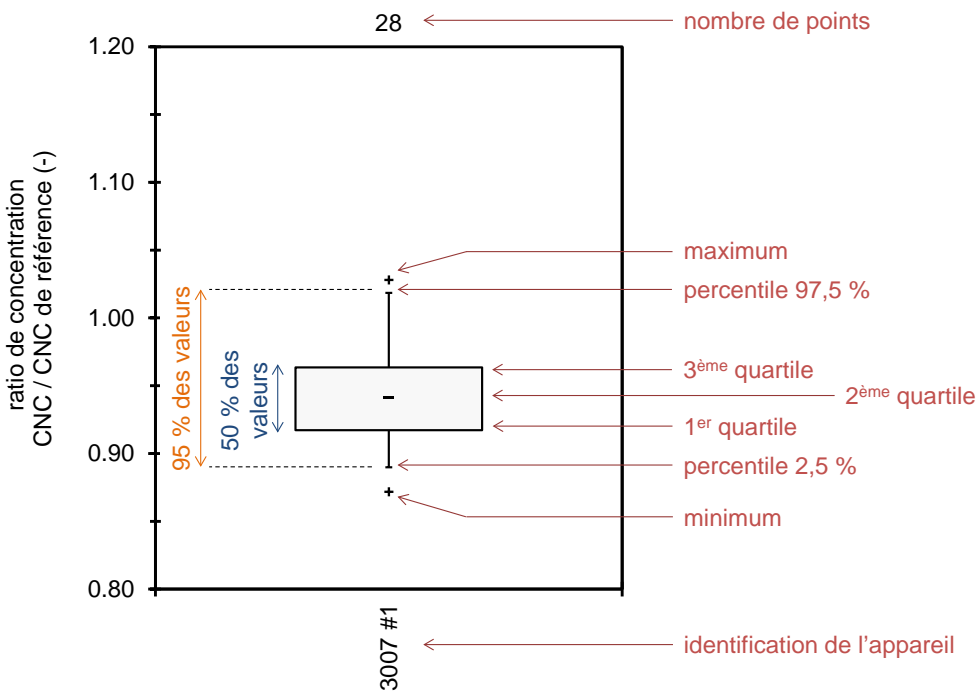
39

Calculer la moyenne \bar{X} et l'écart type σ des séries de mesure de chaque acquisition (CNC de référence et CNC(s) à vérifier) :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n}}$$

n est la taille de l'échantillon et x_i la valeur de la concentration au temps i

	<h3>Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation</h3>	 
<h3>Interprétation des données et résultats</h3>		
<p>40</p>	<p>Calculer le rapport R entre la concentration moyenne mesurée par le CNC étudié (\bar{X}) et la concentration moyenne mesurée par le CNC de référence (\bar{X}_{ref}) :</p> $R = \frac{\bar{X}}{\bar{X}_{ref}}$	
<p>41</p>	<p>Répéter cette opération (étape 40) sur l'ensemble des concentrations testées, puis représenter les résultats sous forme de boîte à moustaches comme suit :</p> <ul style="list-style-type: none"> - La boîte est centrée sur la médiane (ou 2^{ème} quartile Q2), - Les frontières de la boîte correspondent aux 1^{er} et 3^{ème} quartiles (Q1 et Q3), - Les barres d'erreur correspondent aux percentiles 2,5 % et 97,5 % ; elles représentent par conséquent l'intervalle de confiance à 95 %, - (option) Des marqueurs peuvent être ajoutés pour représenter les extrema (minimum et maximum) <p>Dans tous les cas, indiquer le nombre de points utilisés pour la détermination de la boîte à moustaches.</p> <div style="text-align: center;">  <p>28 ← nombre de points</p> <p>ratio de concentration CNC / CNC de référence (-)</p> <p>1.20</p> <p>1.10</p> <p>1.00</p> <p>0.90</p> <p>0.80</p> <p>3007 #1 ← identification de l'appareil</p> <p>maximum</p> <p>percentile 97,5 %</p> <p>3^{ème} quartile</p> <p>2^{ème} quartile</p> <p>1^{er} quartile</p> <p>percentile 2,5 %</p> <p>minimum</p> <p>95 % des valeurs</p> <p>50 % des valeurs</p> </div>	

Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation



Maintenance du Calibration Tool

42

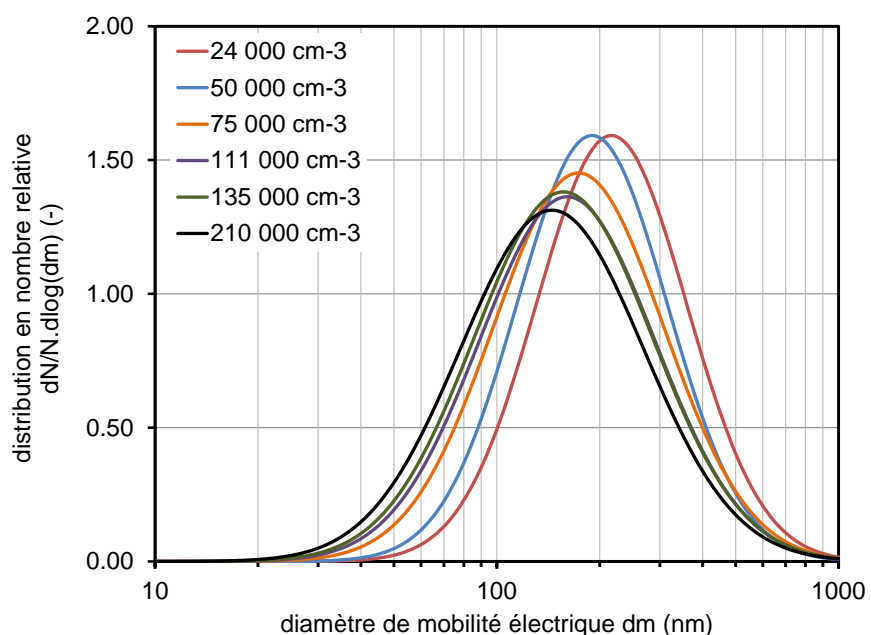
Caractéristiques techniques :



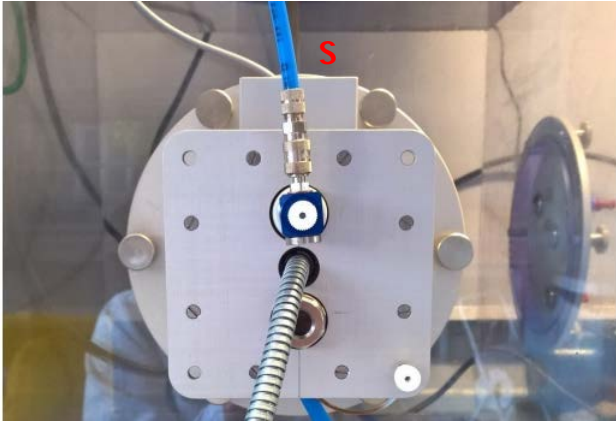


- Volume = 40L
- Diamètre de mobilité électrique noté $d_m = [20 ; 600]$ nm
- Concentration en nombre = $2.10^7.cm^{-3}$
- 7 ports de prélèvement
- 1 bar d'azote et 1,2 à 1,5 bar d'air comprimé
- Enceinte en légère surpression
- Pompe et ventilateur en marche
- Attendre 1h avant d'obtenir un aérosol stable

43

Maintenance :

- Avant chaque utilisation, vérifier le niveau de DEHS dans le réservoir (étapes 4 et 5)
- Ne pas incliner le dispositif pour qu'il n'y ait pas de liquide dans l'enceinte
- Les filtres cubiques bleus LP-050 Munktell Kompaktsterilfilter derrière l'interface utilisateur doivent être remplacés après une centaine d'heures d'utilisation
- Nettoyer l'enceinte avec de l'air propre après une vingtaine d'heures d'utilisation
- S'assurer que le dispositif ne manquera pas d'air et d'azote lors de son utilisation
- Vérifier les débits toutes les 100 heures d'utilisation (étapes 44 à 47)
- Faire une granulométrie de l'aérosol après stabilisation après 100 heures d'utilisation et comparer les résultats à l'une des courbes ci-dessous en fonction de la dilution



	<p align="center">Installation et utilisation du Calibration Tool pour la vérification des Compteurs de Noyaux de Condensation</p>	
<p>Vérification des débits d'azote et d'air comprimé</p>		
<p align="center">44</p>	<p>Suivre les étapes 1 à 9 puis vérifier avec un débitmètre le débit d'azote à l'entrée de la chambre d'évaporation : tuyau bleu 8mm (s)</p>	
<p align="center">45</p>	<p>Si le débit mesuré est différent 0,5 L/min \pm5 %, le réajuster en utilisant la vanne (j)</p>	
<p align="center">46</p>	<p>Suivre les étapes 1 à 9 puis vérifier avec un débitmètre le débit d'air comprimé à l'entrée de la chambre d'évaporation : tuyau bleu 8mm (t)</p>	



Vérification des débits d'azote et d'air comprimé

47

Si le débit mesuré est différent
16 L/min \pm 5 %, le réajuster en
utilisant la vanne (k)



5. Exemple d'application pour des CNC portables

Le dispositif DCC a été mis en œuvre sur 8 modèles de CNC 3007 et un modèle P-Trak, dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 2 [77]. Le CNC de référence utilisé ici est le Grimm 5.403 en mode haut débit ($1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) car celui-ci a été récemment étalonné et utilise du butanol comme fluide de travail, qui n'est pas sensible à la nature hydrophobe des particules de DEHS.

Les niveaux de concentration ont été variés entre 1000 et $99\,000 \text{ cm}^{-3}$, correspondant à la gamme de mesure du CNC 3007. Les résultats des rapports de concentration entre les CNC étudiés et le CNC de référence sont présentés sur la Figure 19. Sont également indiqués en haut de la Figure 19 le nombre de points utilisés pour l'obtention des boîtes à moustaches, comme stipulé dans l'étape 41 de la procédure.

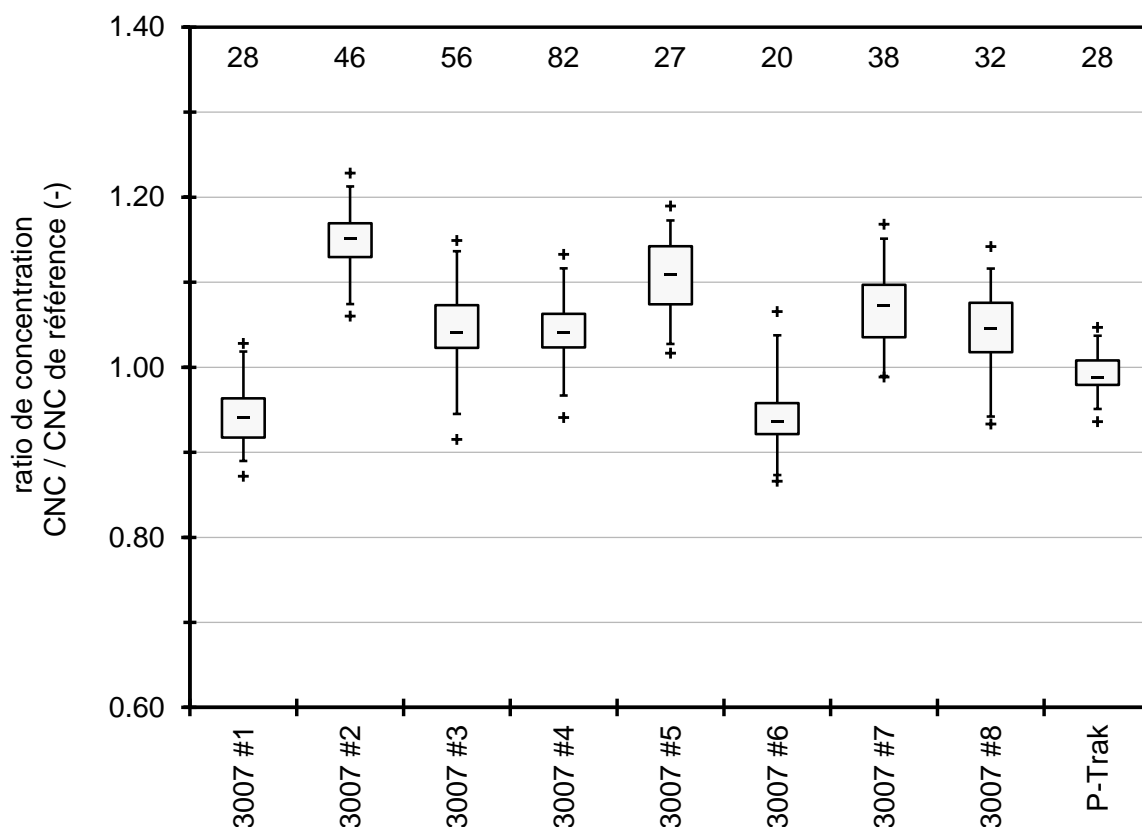


Figure 19 : Etude des performances des CNC portables à l'aide du dispositif de vérification des CNC ; le CNC pris comme référence est le Grimm 5.403

Les résultats de la Figure 19 indiquent que différents spécimens d'un même modèle de CNC peuvent avoir des comportements quelque peu différents. Ceci est lié uniquement à la

façon dont ils ont été étalonnés. La variabilité sur la médiane de la concentration en nombre reportée par les CNC 3007#2 et #6 peut ainsi atteindre 25 %. Ces éléments sont à prendre en considération lorsque deux spécimens de CNC sont utilisés en différents points d'un environnement de travail, comme le suggèrent les stratégies de mesurage des expositions professionnelles aux aérosols de nanoparticules [26-30]. Cette démarche reposera par exemple sur une analyse statistique prenant en compte les variations de l'aérosol de fond ainsi que les performances comparées des instruments de mesure [22, 78-81].

6. Conclusion

Les stratégies de mesure des expositions professionnelles aux aérosols de nanomatériaux mettent en avant l'utilisation de technique de mesure de la concentration en nombre des particules ainsi que leur distribution granulométrique. L'objectif de ces travaux était de **mettre en place un système de référence permettant de mener en laboratoire des campagnes de vérification de CNC.**

Pour cela, le dispositif Calibration Tool développé par l'ITEM Fraunhofer a été acquis par le laboratoire de Métrologie des Aérosols de l'INRS. La caractérisation de ce système a fait l'objet d'une étude paramétrique. **Utilisé en association à un compteur de référence, cet équipement peut désormais être utilisé en routine suivant la procédure élaborée ici.**

En d'autres termes, **il est aujourd'hui possible d'affirmer si un appareil visé se situe dans une tolérance fixée.** En outre, les instruments répondant à ces critères pourront être utilisés sur le terrain et fournir des données robustes quant aux niveaux d'exposition des salariés aux aérosols de nanoparticules. **Un premier exemple d'application sur une série de 9 appareils portables dédiés à l'hygiène industrielle a été proposé.**

Ces travaux doivent maintenant être poursuivis sur une grande gamme de CNC de façon à établir une cartographie de leurs performances sur ce dispositif.

Ensuite, en vue de mieux définir leur périmètre d'utilisation et de documenter les performances des CNC sur une grande variété d'aérosols, représentatifs de ceux rencontrés dans l'air des lieux de travail, **une campagne d'intercomparaison de différents instruments de mesure doit être réalisée, une fois les appareils vérifiés.**

7. Références

- [1] JOHN W. - Size distribution characteristics of aerosols, in *Aerosol measurement: Principles, techniques and applications*, eds. Kulkarni, P., Baron, P. A., & Willeke, K. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey), pp. 41-54.
- [2] HINDS W. C. - *Aerosol Technology. Properties, behavior and measurement of airborne particles (2nd Edition)*, 1999, New York: John Wiley & Sons, 483 p.
- [3] BÉMER D., RÉGNIER R., SUBRA I., SUTTER B., LECLER M. T., & MORELE Y. - Ultrafine particles emitted by flame and electric arc guns for thermal spraying of metals. *Ann. Occup. Hyg.*, 2010, **54**, 607-614.
- [4] BROUWER D. H., GIJSBERS J. H. J., & LURVINK M. W. M. - Personal Exposure to Ultrafine Particles in the Workplace: Exploring Sampling Techniques and Strategies. *Ann. Occup. Hyg.*, 2004, **48**, 439-453.
- [5] PARK J. Y., RAYNOR P. C., MAYNARD A. D., EBERLY L. E., & RAMACHANDRAN G. - Comparison of two estimation methods for surface area concentration using number concentration and mass concentration of combustion-related ultrafine particles. *Atmos. Environ.*, 2009, **43**, 502-509.
- [6] XU Z., LI X., GUAN C., & HUANG Z. - Effects of injection timing on exhaust particle size and nanostructure on a diesel engine at different loads. *Journal of Aerosol Science*, 2014, **76**, 28-38.
- [7] NEER A. & KÖYLÜ Ü. Ö. - Effect of operating conditions on the size, morphology, and concentration of submicrometer particulates emitted from a diesel engine. *Combust. Flame*, 2006, **146**, 142-154.
- [8] ZIMMERMAN N., GODRI POLLITT K. J., JEONG C.-H., WANG J. M., JUNG T., COOPER J. M., *et al.* - Comparison of three nanoparticle sizing instruments: The influence of particle morphology. *Atmos. Environ.*, 2014, **86**, 140-147.
- [9] KOIVISTO A. J., HUSSEIN T., NIEMELÄ R., TUOMI T., & HÄMERI K. - Impact of particle emissions of new laser printers on modeled office room. *Atmos. Environ.*, 2010, **44**, 2140-2146.
- [10] PARK J. H., MUNDUNKOTUWA I. A., KIM J. S., STANAM A., THORNE P. S., GRASSIAN V. H., *et al.* - Physicochemical characterization of simulated welding fumes from a spark discharge system. *Aerosol Science and Technology*, 2014, **48**, 768-776.
- [11] JIANG L., KONDO A., SHIGETA M., ENDOH S., UEJIMA M., OGURA I., *et al.* - Evaluation of Particles Released from Single-wall Carbon Nanotube/Polymer Composites with or Without Thermal Aging by an Accelerated Abrasion Test. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2014, **11**, 658-664.
- [12] SAVOLAINEN K., PYLKKÄNEN P., NORPPA H., FALCK G., LINDBERG H., TUOMI T., *et al.* - Nanotechnologies, engineered nanomaterials and occupational health and safety - A review. *Safety Sci.*, 2011, **48**, 957-963.
- [13] WITSCHGER O. - Métrologie et exposition professionnelle aux aérosols de nanoparticules (nanoaérosols), in *Les nanosciences. 4. Nanotoxicologie et nanoéthique*, eds. Houdy, P., Lahmani, M., & Marano, F. (Belin), pp. 194-229.
- [14] RAYNOR P. C., INGRAHAM CEBULA J., SPANGENBERGER J. S., OLSON B. A., DASCH J. M., & D'ARCY J. B. - Assessing potential nanoparticle release during nanocomposite

- shredding using direct-reading instruments. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2012, **9**, 1-13.
- [15] NILSSON P., ISAXON C., ERIKSSON A., MESSING M., LUDVIGSSON L., RISSLER J., *et al.* - Nano-objects emitted during maintenance of common particle generators: direct chemical characterization with aerosol mass spectrometry and implications for risk assessments. *J. Nanopart. Res.*, 2013, **15**, 2052.
- [16] ZIMMERMANN E., DERROUGH S., LOCATELLI D., DURAND C., FROMAGET J. L., LEFRANC E., *et al.* - Results of potential exposure assessments during the maintenance and cleanout of deposition equipment. *J. Nanopart. Res.*, 2012, **14**, 1209.
- [17] MOTZKUS C., CHIVAS-JOLY C., GUILLAUME E., DUCOURTIEUX S., SARAGOZA L., LESENECHAL D., *et al.* - Aerosols emitted by the combustion of polymers containing nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 2012, **14**, 687.
- [18] CLEMENTE A., PILAR LOBERA M., BALAS F., & SANTAMARIA J. - Development of a self-cleaning dispersion and exposure chamber: application to the monitoring of simulated accidents involving the generation of airborne nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 2014, **280**, 226-234.
- [19] ROYAL SOCIETY - Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. 2004, 116 p.
- [20] BROUWER D. - Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces. *Toxicology*, 2010, **269**, 120-127.
- [21] KUHNBUSCH T., ASBACH C., FISSAN H., GÖHLER D., & STINTZ M. - Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. *Particle and Fiber Toxicology*, 2011, **8**, 22.
- [22] BEKKER C., KUIJPERS E., BROUWER D. H., VERMEULEN R., & FRANSMAN W. - Occupational exposure to nano-objects and their agglomerates and aggregates across various life cycle stages; a broad-scale exposure study. *Annals of Occupational Hygiene*, 2015, doi: 10.1093/annhyg/mev1023.
- [23] MAYNARD A. D., AITKEN R. J., BUTZ T., COLVIN V., DONALDSON K., OBERDÖRSTER G., *et al.* - Safe handling of nanotechnology. *Nature*, 2006, **444**, 267-269.
- [24] RAMACHANDRAN G. - Toward a better exposure assessment strategies - the new NIOSH initiative. *Annals of Occupational Hygiene*, 2008, **52**, 287-301.
- [25] PIETROIUSTI A. & MAGRINI A. - Engineered nanoparticles at the workplace: current knowledge about workers' risk. *Occup. Med.*, 2014, **64**, 319-330.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] RAMACHANDRAN G., OSTRAATB 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.
- [29] 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.
- [30] OSTRAAT M. L., THORNBURG J. W., & MALLOY Q. G. J. - Measurement strategies of airborne nanomaterials. *Environ. Eng. Sci.*, 2013, **30**, 126-132.
- [31] HARPER M., SUSI P., & METHNER M. - Rapporteur report: top five research priorities. Direct Reading Exposure Assessment Methods (DREAM) workshop, 2008, Washington D.C., <http://www.aiha.org/insideaiha/Documents/DREAM%20Aerosols.pdf>
- [32] 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.
- [33] PETERS T. M., HEITBRINK W. A., EVANS D. E., SLAVIN T. J., & MAYNARD A. D. - The mapping of fine and ultrafine particle concentrations in an engine machining and assembly facility. *Annals of Occupational Hygiene*, 2006, **50**, 249-257.
- [34] PETERS T. M., ELZEY S., JOHNSON R., PARK H., GRASSIAN V. H., MAHER T., *et al.* - Airborne monitoring to distinguish engineered nanomaterials from incidental particles for environmental health and safety. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2009, **6**, 73-81.
- [35] IMHOF D., WEINGARTNER E., VOGT U., DREISEIDLER A., ROSENBOHM E., SCHEER V., *et al.* - Vertical distribution of aerosol particles and NO_x close to a motorway. *Atmos. Environ.*, 2005, **39**, 5710-5721.
- [36] MOHR M., LEHMANN U., & RÜTTER J. - Comparison of Mass-Based and Non-Mass-Based Particle Measurement Systems for Ultra-Low Emissions from Automotive Sources. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 2229-2238.
- [37] NOLL J. - Reducing exposures to diesel particulate matter (DPM) using direct-reading instruments. Direct Reading Exposure Assessment Methods (DREAM) workshop, 2008, Washington D.C., <http://www.aiha.org/insideaiha/Documents/Noll.pdf>.
- [38] WALSER T., HELLWEG S., JURASKE R., LUECHINGER N. A., WANG J., & FIERZ M. - Exposure to engineered nanoparticles: model and measurements for accident situations in laboratories. *Sci. Total Environ.*, 2012, **420**, 119-126.
- [39] GÖRNER P., SIMON X., BÉMER D., & LIDÉN G. - Workplace aerosol mass concentration measurement using optical particle counters. *J. Environ. Monit.*, 2012, **14**, 420-428.
- [40] BINNIG J., MEYER J., & KASPER G. - Calibration of an optical particle counter to provide PM_{2.5} mass for well-defined particle materials. *Journal of Aerosol Science*, 2007, **38**, 325-332.
- [41] PETERS T., OTT D., & O'SHAUGHNESSY P. T. - Comparison of the Grimm 1.108 and 1.109 portable aerosol spectrometer to the TSI 3321 aerodynamic particle sizer for dry particles. *Annals of Occupational Hygiene*, 2006, **50**, 843-850.

- [42] CEN - Workplace exposure-guide for the use of direct-reading instruments for aerosol monitoring - Part 2: Evaluation of airborne particle concentrations using Optical Particle Counters, CEN/TR 16103, 2009.
- [43] WANG J., ASBACH C., FISSAN H., HÜLSER T., KUHLBUSCH T. A. J., THOMPSON D., *et al.* - How can nanobiotechnology oversight science and industry: examples from environmental, health, and safety studies of nanoparticles (nano-EHS). *J. Nanopart. Res.*, 2011, **13**, 1373-1387.
- [44] SHEPARD M. N. & BRENNER S. - An occupational exposure assessment for engineered nanoparticles used in semiconductor fabrication. *Ann. Occup. Hyg.*, 2013, **58**, 251-265.
- [45] GORDON S. C., BUTALA J. H., CARTER J. M., ELDER A., GORDON T., GRAY G., *et al.* - Workshop report: Strategies for setting occupational exposure limits for engineered nanomaterials. *Regul. Toxicol. Pharm.*, 2014, **68**, 305-311.
- [46] O'SHAUGHNESSY P. T. - Occupational health risk to nanoparticulate exposure. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2013, **15**, 49-62.
- [47] AITKEN J. - On the Number of Dust Particles in the Atmosphere. *Nature*, 1888, **37**, 428-430.
- [48] MAYNARD A. D. - Learning from the past. *Nature Nanotechnology*, 2015, **10**, 482-483.
- [49] IFA - Criteria for assessment of the effectiveness of protective measures, 2009. <http://www.dguv.de/ifa/en/fac/nanopartikel/beurteilungsmassstaebe/index.jsp> (avril 2013).
- [50] BSI - Nanotechnologies - Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials, PD 6699-2:2007, 2007.
- [51] ISO - Cleanrooms and associated controlled environments - Part 1: Classification of air cleanliness, ISO 14644-1, 1999.
- [52] THAVEAU B. & BOULAUD D. - L'étalonnage en nombre des compteurs de particules dans l'air. *Salles propres et Maîtrise de la contamination*, 2000, **10**, 46-50.
- [53] LIU B. Y. H. & PUI D. Y. H. - A submicron aerosol standard and the primary, absolute calibration of the condensation nuclei counter. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, **47**, 155-171.
- [54] ISO - 27891. Aerosol particle number concentration - Calibration of condensation particle counters, 2015.
- [55] LALL A. A. & FRIEDLANDER S. K. - On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: I. Theoretical analysis. *Journal of Aerosol Science*, 2006, **37**, 260-271.
- [56] FLETCHER R. A., MULHOLLAND G. W., WINCHESTER M. R., KING R. L., & KLINEDINST D. B. - Calibration of a condensation particle counter using a NIST traceable method. *Aerosol Science and Technology*, 2009, **43**, 425-441.
- [57] JANKOVIC J., ZONTEK T. L., OGLE B. R., & HOLLENBECK S. - Direct reading particle counters: calibration verification and multiple instrument agreement via bump testing. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2015, **12**, D116-D122.
- [58] ASBACH C., KUHLBUSCH T. A. J., KAMINSKI H., STAHLMECKE B., PLITZKO S., GÖTZ U., *et al.* - SOP-S-handheld CPC: Procedure of particle measurements with the Condensation Particle Counter Handheld (TSI model 3007), in *NANOGEN "Standard*

- Operation Procedures for assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach*, 2012, 5 p.
- [59] 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**, 1-8.
- [60] KOCH W., POHLMANN G., & SCHWARZ K. - A reference number concentration generator for ultrafine aerosols based on Brownian coagulation. *Journal of Aerosol Science*, 2008, **39**, 150-155.
- [61] LIU B. Y. H. (1976) *Fine particles, aerosol generation, measurement, sampling and analysis* (Academic Press, New York).
- [62] COLLINS A. M., DICK W. D., & ROMAY F. J. - A new coincidence correction method for condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology*, 2013, **47**, 177-182.
- [63] MORDAS G., MANNINEN H. E., PETÄJÄ T., AALTO P. P., HÄMERI K., & KULMALA M. - On operation of the ultrafine water-based CPC TSI 3786 and comparison with other TSI models (TSI 3776, TSI 3772, TSI 3025, TSI 3010, TSI 3007). *Aerosol Science and Technology*, 2008, **42**, 152-158.
- [64] KUPC A., BISCHOF O., TRITSCHER T., BEESTON M., KRINKE T., & WAGNER P. E. - Laboratory characterization of a new nano-water-based CPC 3788 and performance comparison to an ultrafine butanol-based CPC 3776. *Aerosol Science and Technology*, 2013, **47**, 183-191.
- [65] HAKALA J., MANNINEN H. E., PETÄJÄ T., & SIPILÄ M. - Counting efficiency of a TSI environmental particle counter monitor model 3783. *Aerosol Science and Technology*, 2013, **47**, 482-487.
- [66] ANKILOV A., BAKLANOV A., COLHOUN M., ENDERLE K. H., GRAS J. L., JULANOV Y., *et al.* - Intercomparison of number concentration measurements by various aerosol particle counters. *Atmos. Res.*, 2002, **62**, 177-207.
- [67] HÄMERI K., KOPONEN I. K., AALTO P. P., & KULMALA M. - The particle detection efficiency of the TSI-3007 condensation particle counter. *Journal of Aerosol Science*, 2002, **33**, 1463-1469.
- [68] WIEDENSOHLET A., ORSINI D., COVERT D. S., COFFMANN D., CANTRELL W., HAVLICEK M., *et al.* - Intercomparison study of the size-dependent counting efficiency of 26 condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology*, 1997, **27**, 224-242.
- [69] GIECHASKIEL B. & BERGMANN A. - Validation of 14 used, re-calibrated and new TSI 3790 condensation particle counters according to the UN-ECE regulation 83. *Journal of Aerosol Science*, 2011, **42**, 195-203.
- [70] SEM G. J. - Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary. *Atmos. Res.*, 2002, **62**, 267-294.
- [71] LIU B. Y. H., PUI D. Y. H., MCKENZIE R. L., AGARWAL J. K., JAENICKE R., POHL F. G., *et al.* - Intercomparison of different "absolute" instruments for measurement of aerosol number concentration. *Journal of Aerosol Science*, 1982, **13**, 429-450.
- [72] MATSON U., EKBERG L. E., & AFSHARI A. - Measurement of ultrafine particles: a comparison of two handheld condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology*, 2004, **38**, 487-495.

- [73] ZHU Y., YU N., KUHN T., & HINDS W. C. - Field comparison of P-Trak and condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**, 422-430.
- [74] OWEN M., MULHOLLAND G., & GUTHRIE W. - Condensation particle counter proportionality calibration from 1 particle.cm⁻³ to 10⁴ particles.cm⁻³. *Aerosol Science and Technology*, 2012, **46**, 444-450.
- [75] YLI-OJANPERÄ J., SAKURAI H., IIDA K., MÄKELÄ J. M., EHARA K., & KESKINEN J. - Comparison of three particle number condensation calibration standards through calibration of a single CPC in a wide particle size range. *Aerosol Science and Technology*, 2012, **46**, 1163-1173.
- [76] MAMAKOS A., GIECHASKIEL B., & DROSSINOS Y. - Experimental and theoretical investigations of the effect of the calibration aerosol material on the counting efficiencies of TSI 3790 condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology*, 2013, **47**, 11-21.
- [77] BAU S., TOUSSAINT A., PAYET R., & WITSCHGER O. - Intercomparison of Condensation Particle Counters challenged by steady-state airborne DEHS particles produced in a "calibration tool" setup. European Aerosol Conference, 2016, Tours.
- [78] 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.
- [79] KLEIN ENTINK R. H., FRANSMAN W., & BROUWER D. H. - How to statistically analyze nano exposure measurement results: Using an ARIMA time series approach. *J. Nanopart. Res.*, 2011, **13**, 6991-7004.
- [80] MCGARRY P., MORAWSKA L., KNIBBS L. D., & MORRIS H. - Excursion guidance criteria to guide control of peak emission and exposure to airborne engineered particles. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2013, **10**, 640-651.
- [81] PARK J. I., RAMACHANDRAN G., RAYNOR P. C., EBERLY E. B., & OLSON G. - Comparing exposure zones by different exposure metrics using statistical parameters: contrast and precision. *Annals of Occupational Hygiene*, 2010, **55**, 1-14.