

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

RESUME

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) est un appareil de mesure très répandu au sein des réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Il est capable de mesurer en continu la concentration massique des particules en suspension dans l'air (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ce qui le rend préférable à la méthode gravimétrique qui nécessite des analyses postérieures au prélèvement.

A l'heure actuelle, cet appareil est étalonné à l'aide de cales étalons raccordées au système international. Ces cales, de masses connues, permettent de vérifier aisément la constante d'étalonnage de l'appareil. Néanmoins, elles présentent deux inconvénients majeurs :

- ü leur masse est de l'ordre de 80 mg alors que les concentrations massiques de particules dans l'air ambiant sont plutôt de l'ordre de quelques μg .
- ü un tel étalonnage ne permet pas de prendre en compte tout le système de prélèvement en amont de la mesure de la masse.

Par conséquent, le LNE a proposé de **développer une méthode d'étalonnage en masse du TEOM qui tienne compte des particularités décrites ci-dessus** et qui consiste à :

- ü Injecter des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps sur le filtre du TEOM en passant par le système de prélèvement (hors tête de prélèvement) et sur un filtre externe,
- ü Comparer les concentrations massiques mesurées par le TEOM avec les concentrations massiques « vraies » mesurées par la méthode de référence (méthode gravimétrique) sur le filtre.

Le développement de la méthode d'étalonnage en masse du TEOM a été planifié sur 2 ans (2006-2007).

En 2006, l'objectif de l'étude était donc :

- ü de caractériser le générateur de particules avec la méthode de référence,
- ü de coupler le générateur de particules et le TEOM,
- ü de vérifier la cohérence entre les résultats obtenus par la méthode gravimétrique et ceux fournis par le TEOM.

La première phase d'étude et de caractérisation par la méthode gravimétrique de référence du générateur de particules GFG-1000 a permis :

- ü De déterminer les valeurs des concentrations massiques de particules générées par le générateur de particules ;
- ü De démontrer la répétabilité, la linéarité en fonction du temps et de la fréquence d'étincelles, ainsi que la stabilité dans le temps de ce générateur de particules.

La seconde phase a consisté à coupler le générateur de particules et le TEOM afin de comparer les concentrations massiques mesurées par le TEOM et les concentrations massiques « vraies » déterminées par la méthode de référence gravimétrique.

Malheureusement, un problème de colmatage trop rapide du filtre du TEOM ne nous a pas permis d'aboutir à une procédure finalisée d'étalonnage en masse du TEOM.

Toutefois, les essais réalisés en fin d'année 2006 avec la société ECOMESURE ont conduit à modifier certains paramètres du TEOM, à savoir le temps de moyennage du TEOM pour le calcul de la moyenne glissante et de la masse totale, ce qui a permis de ralentir considérablement le colmatage du filtre du TEOM.

Par conséquent, les essais pourront être poursuivis en 2007 dans le but de finaliser complètement la méthode d'étalonnage en masse du TEOM.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	2
3. ETAPES DE DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE EN MASSE	2
4. DESCRIPTION DU TEOM	3
4.1. Présentation générale	3
4.2. Principe de la mesure	5
4.3. Étalonnage de l'appareil	6
5. CARACTERISATION DU GENERATEUR DE PARTICULES PAR LA METHODE DE REFERENCE	6
5.1. Présentation du générateur de particules	7
5.2. Caractéristiques des balances	10
6. COUPLAGE DU GENERATEUR DE PARTICULES ET DU TEOM	18
6.1. Premiers essais et problèmes rencontrés	18
6.2. Vérifications effectuées	19
6.3. Essais complémentaires	19
6.4. Essais effectués avec la société ECOMESURE	20
7. CONCLUSION GENERALE	22
8. BIBLIOGRAPHIE	22
9. ANNEXES	23
9.1. Annexe 1 : Programme de travail 2006	24
9.2. Annexe 2 : Répétabilité et reproductibilité pour le filtre B	27
9.3. Annexe 3 : Répétabilité et reproductibilité pour le filtre C	28
9.4. Annexe 4 : Répétabilité et reproductibilité pour le filtre D	29
9.5. Annexe 5 : Répétabilité et reproductibilité pour le filtre E	30
9.6. Annexe 6 : Répétabilité et reproductibilité pour le filtre F	31
9.7. Annexe 7 : Stabilité du générateur pour différentes fréquences d'étincelles	32
9.8. Annexe 8 : Détail du calcul d'incertitude	39

1. CONTEXTE

Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ont pour mission de mesurer les concentrations des polluants dans l'air ambiant.

Parmi ces polluants, se trouvent les particules dont il convient de mesurer les concentrations massiques.

Ces mesures peuvent être effectuées en utilisant un analyseur automatique appelé TEOM, qui est constitué d'une microbalance à variation de fréquence.

Au sein du LCSQA, le LNE a pour mission d'assurer la traçabilité des mesures réalisées par les AASQA.

Pour cette raison, le LNE s'est intéressé à l'étalonnage actuel du TEOM qui est réalisé à l'aide d'un filtre étalon raccordé au système international.

Cette étude a mis en évidence deux inconvénients majeurs de cet étalonnage :

- ü Le premier concerne la masse du filtre étalon : elle est de l'ordre de 80 mg, alors que les concentrations massiques en particules mesurées dans l'air ambiant sont plutôt de l'ordre d'une dizaine de microgrammes ;
- ü Le second concerne l'étalonnage : il ne permet pas de prendre en compte le système de prélèvement en amont de la microbalance (tube de prélèvement).

Par conséquent, le LNE a proposé de développer une méthode d'étalonnage en masse du TEOM qui tienne compte des particularités décrites ci-dessus et qui consiste à :

- ü Injecter des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps sur le filtre du TEOM en passant par le système de prélèvement (hors tête de prélèvement) et sur un filtre externe,
- ü Comparer les concentrations massiques mesurées par le TEOM avec les concentrations massiques « vraies » mesurées par la méthode de référence (méthode gravimétrique) sur le filtre.

Cette méthode nécessite donc de disposer d'un générateur de particules permettant de générer des concentrations de particules connues et stables dans le temps.

En 2005, une bibliographie approfondie [1] a permis de faire un choix entre différents générateurs de particules proposés en fonction de leurs performances métrologiques et des conseils des fabricants.

Ce choix s'est porté sur le générateur CFG – 1000 de la société PALAS qui est distribué en France par la société ECOMESURE : ce générateur a été commandé fin 2005 et réceptionné en février 2006.

2. OBJECTIF

Le développement de la méthode d'étalonnage en masse du TEOM a été planifié sur 2 ans (2006-2007).

En 2006, l'objectif de l'étude est donc :

- ü de caractériser le générateur de particules avec la méthode de référence,
- ü de coupler le générateur de particules et le TEOM,
- ü de vérifier la cohérence entre les résultats obtenus par la méthode gravimétrique et ceux fournis par le TEOM.

NB : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2006 est fourni en annexe 1.

3. ETAPES DE DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE EN MASSE

La première étape consiste à qualifier le générateur en termes de justesse, de répétabilité, de reproductibilité dans le temps et de linéarité en mettant en œuvre une méthode de référence qui, dans le cas des mesures de particules, est la méthode gravimétrique (cf. figure 1 ci-après).

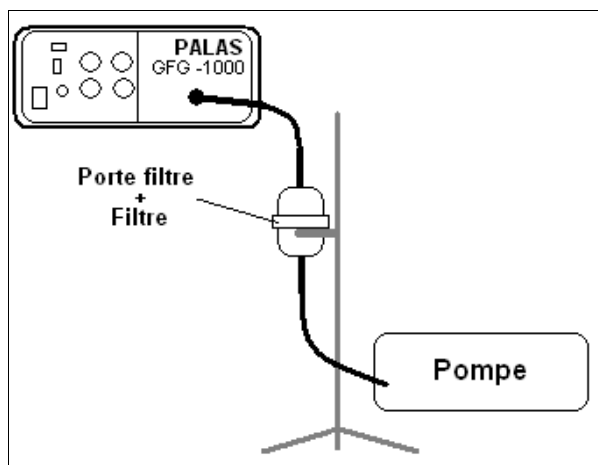


Figure 1 : Schéma du montage de qualification du générateur PALAS

Cette méthode conduit à impacter les particules générées par le générateur PALAS sur un filtre placé dans un porte-filtre et à peser ce filtre sur une balance de précision. Elle permet :

- ü de déterminer les valeurs des masses de particules générées pour différents réglages du générateur PALAS ;
- ü d'estimer les incertitudes de répétabilité, de reproductibilité dans le temps et de linéarité du générateur PALAS.

Après qualification du générateur PALAS, la seconde étape consiste à coupler le générateur PALAS avec le TEOM (cf. figure 2 ci-après).

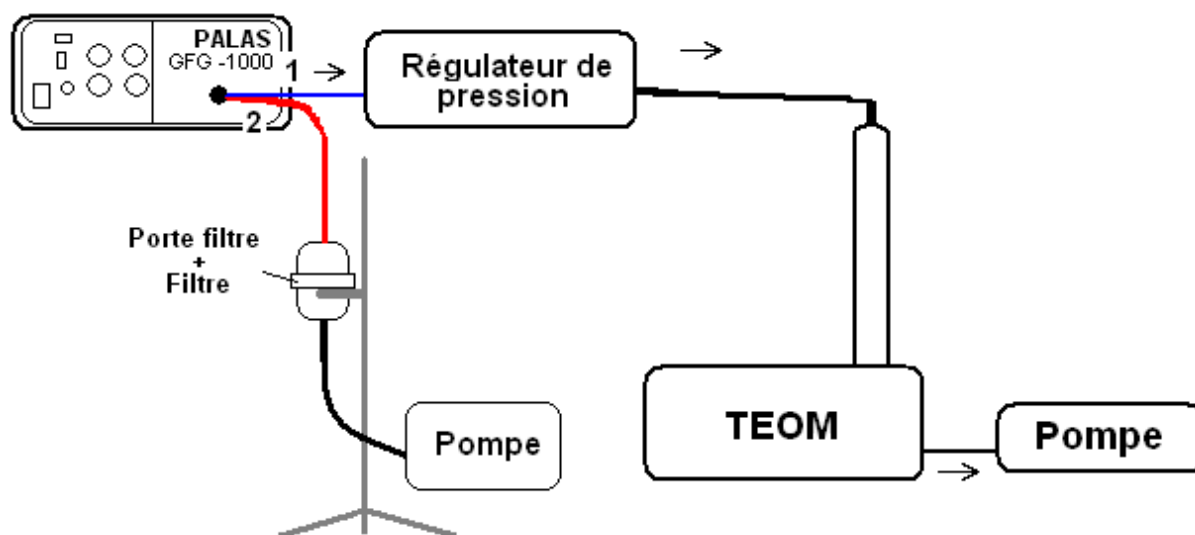


Figure 2 : Couplage du TEOM et du générateur PALAS

La validation de la méthode d'étalonnage proposée pour le TEOM consiste à :

- ü Générer des particules sur le filtre externe avec le générateur PALAS, puis à le peser sur une balance de précision pour déterminer la masse de particules impactées sur le filtre, soit m_2 (voie 2) ;
- ü Générer des particules en conservant les mêmes paramètres de réglage que précédemment dans le TEOM et à relever la masse de particules indiquée sur l'affichage du TEOM, soit m_1 (voie 1) ;
- ü Comparer les masses obtenues par les 2 méthodes, soit m_1 et m_2 .

Si les masses ne sont pas significativement différentes au vu des incertitudes, on considérera que l'étalonnage du TEOM est correct et ne doit pas être modifié. Dans le cas contraire, il conviendra de rechercher les causes de l'anomalie.

4. DESCRIPTION DU TEOM

4.1. PRESENTATION GENERALE

Le TEOM 1400 A (Tapered Element Oscillating Microbalance) est un échantillonneur développé par Rupprecht & Patashnick, qui permet de mesurer les concentrations massiques des aérosols dans l'air.

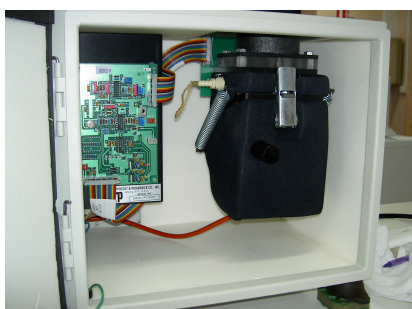
Il est présenté sur la figure 3 ci-après.



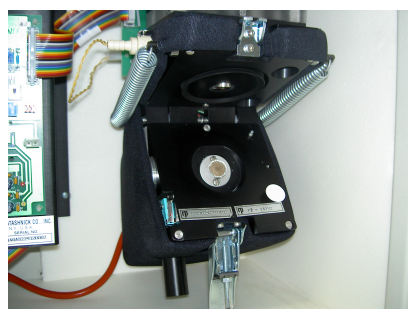
Figure 3 : TEOM

Le TEOM est constitué :

- ü d'un tube de prélèvement thermostaté (1),
- ü d'une microbalance à élément oscillant (2),
- ü d'un boîtier de commande, de contrôle, d'affichage et de stockage des données (3).



**Figure 4 : Photo de l'intérieur du
compartiment de la microbalance
fermée**



**Figure 5 : Photo de la
microbalance ouverte avec vue
sur le filtre**

4.2. PRINCIPE DE LA MESURE

Le principe consiste à mesurer la concentration particulaire dans l'air ambiant par pesée des particules échantillonnées, à l'aide d'une microbalance. Le cœur du TEOM, la microbalance, est un élément conique oscillant à sa fréquence naturelle. Un filtre est placé au sommet du corps oscillant (figure 6). Les particules déposées sur le filtre augmentent la masse du système oscillant, produisant une décroissance de la fréquence naturelle d'oscillation. Cette variation de fréquence est enregistrée en continu et convertie en variation de masse.



Figure 6 : Elément oscillant surmonté du filtre de collection

L'air est aspiré sur un filtre absolu en fibre de verre teflonée (efficacité de captation de 99,97% pour les particules ayant un diamètre aérodynamique moyen de 0,3µm) situé au sommet du corps oscillant. La masse déposée sur le filtre engendre une diminution de la fréquence d'oscillation de la microbalance [2]. Dans ce système de balance, la fréquence d'oscillation obéit à l'équation suivante :

$$f^2 = \frac{K_0}{m}$$

Avec : f la fréquence d'oscillation de la microbalance (en Hz),
K₀ la constante propre à l'élément oscillant (en g/s),
m la masse (en g).

Connaissant la variation de la fréquence, on peut alors déterminer la masse collectée sur le filtre par l'équation suivante :

$$dm = K_0 \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right)$$

Avec : dm la masse collectée sur le filtre (en g),
K₀ la constante propre à l'élément oscillant (en g/s),
f₀ la fréquence d'oscillation initiale (en Hz),
f₁ la fréquence d'oscillation après collection sur le filtre (en Hz).

Le volume d'air prélevé étant connu et déterminé par les conditions de prélèvement, la concentration massique est obtenue en divisant la masse mesurée par le volume échantillonné.

Le TEOM fournit les résultats en temps réel et en continu et peut être utilisé dans une gamme de concentration allant de quelques microgrammes à quelques grammes par mètre cube d'air prélevé.

Sa limite de détection est d'environ $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une durée d'échantillonnage d'une heure.

4.3. ÉTALONNAGE DE L'APPAREIL

L'étalonnage de l'appareil se réalise en plusieurs étapes.

La première concerne l'étalonnage des régulateurs de débit, des sondes de température et du manomètre. Leur étalonnage s'effectue à l'aide d'un débitmètre étalon, d'un thermomètre étalon et d'un manomètre étalon.

La deuxième étape concerne la microbalance ; son étalonnage consiste à vérifier sa conformité. Pour ce faire, on mesure la constante propre de l'élément oscillant K_0 à l'aide d'un filtre étalon de masse connue très précisément, puis on compare sa valeur à celle indiquée par le constructeur. La procédure est la suivante : après un temps de stabilisation, on note la fréquence de la microbalance sans filtre, puis, celle avec le filtre étalon. Connaissant la masse du filtre, on calcule la constante K_0 par l'équation suivante :

$$K_0 = dm \frac{(f_0 f)^2}{f_0^2 - f^2}$$

Avec : K_0 la constante propre à l'élément oscillant (en g/s),
 dm la masse du filtre étalon (en g),
 f_0 la fréquence d'oscillation initiale (en Hz),
 f la fréquence d'oscillation avec le filtre étalon (en Hz).

La microbalance est conforme si l'écart entre la constante K_0 indiquée par le constructeur et celle calculée lors de l'étalonnage est inférieur à 2,5%. Si ce n'est pas le cas, cela peut traduire un problème de fonctionnement du TEOM. Il est alors recommandé d'en avvertir le fournisseur pour qu'il puisse déterminer, s'il s'agit d'un problème au niveau de l'élément oscillant ou d'une dérive de l'appareil.

5. CARACTERISATION DU GENERATEUR DE PARTICULES PAR LA METHODE DE REFERENCE

La méthode gravimétrique de référence consiste à générer des particules sur un filtre puis à mesurer la masse de ce dépôt par pesée.

Cela impose donc de choisir une balance, des filtres et un protocole de pesée adaptés.

5.1. PRESENTATION DU GENERATEUR DE PARTICULES

5.1.1. Présentation générale

Le générateur de particules de carbone GFG-1000 de marque PALAS [3] est représenté sur la figure suivante.



Figure 7 : Générateur de particules GFG-1000

5.1.2. Principe de fonctionnement

A l'intérieur du générateur, se trouvent deux électrodes de graphite, comme le montre la figure suivante.

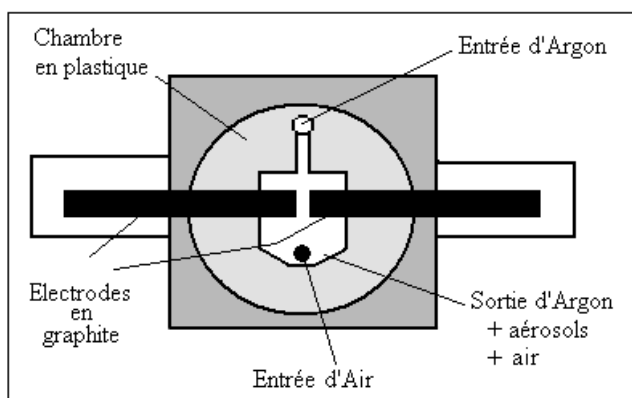


Figure 8 : Schéma de la chambre de génération des particules

L'électrode de gauche est reliée à la masse tandis que celle de droite est reliée à un condensateur haute tension, lui-même alimenté par un dispositif haute tension réglable. Pour générer des particules, le condensateur est chargé jusqu'à sa tension de claquage¹. Une fois atteinte, le condensateur se décharge en formant une étincelle entre les électrodes. Celle-ci est suffisamment énergétique pour vaporiser le carbone à l'extrémité des électrodes. Le carbone sous forme vapeur est alors entraîné par un flux d'argon où il se condense en de très fines particules primaires qui coagulent entre elles pour former de plus ou moins gros agglomérats (leur taille est fonction de la concentration en particules). Ces agglomérats sont ensuite évacués vers la sortie du générateur.

¹ La tension de claquage : C'est la plus petite tension qui provoque une étincelle entre les armatures du condensateur. Elle dépend de la composition des électrodes et de la composition du gaz ou de la matière entre elles.

Un flux d'argon est utilisé pour éviter une oxydation des particules de carbone. Le générateur possède également une autre entrée de gaz alimentée par de l'air comprimé qui permet de réduire l'agglomération en diluant l'aérosol.

La distance entre les électrodes est ajustée par un moteur. A une distance optimum entre les électrodes correspond une valeur fixe de la tension de claquage. L'augmentation de cette dernière entraîne la mise en route du moteur pour réduire la distance entre les électrodes jusqu'à ce que la tension de claquage atteigne sa valeur fixe.

La fréquence des étincelles est déterminée par l'intensité et le temps de chargement du condensateur.

5.1.3. Caractéristiques générales du générateur

5.1.3.1. Débits

Le volume de gaz sortant a été déterminé en fonction des pressions qu'indiquaient les deux manomètres. Le générateur possède deux entrées de gaz, la première destinée à l'argon et la deuxième destinée à l'air comprimé. Pour simplifier cette vérification, les deux entrées ont été alimentées par de l'argon.

Cette opération a été réalisée avec un débitmètre étalon présenté sur la figure 9. Le débitmètre a été étalonné avec de l'argon par le LNE.



Figure 9 : Débitmètre étalon DryCal DC-2M [4]

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures suivantes.

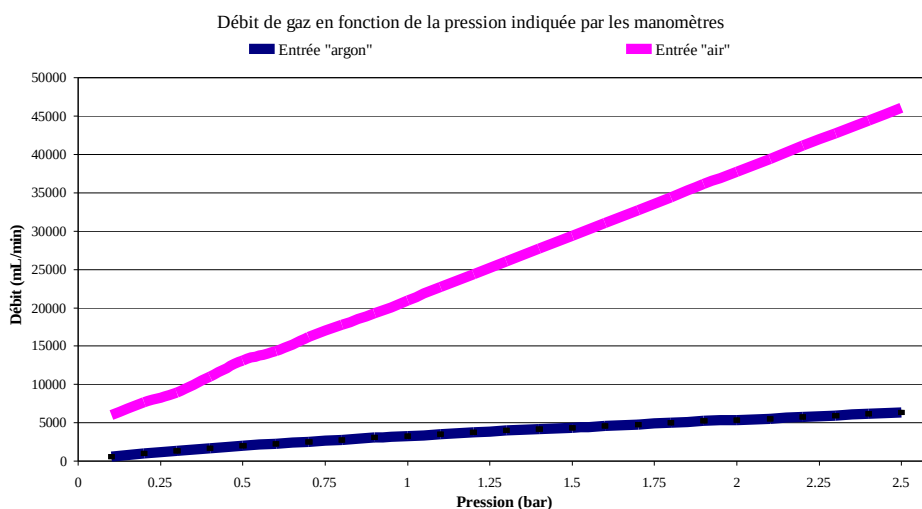


Figure 10: Débit de gaz en fonction de la pression indiquée par les manomètres gérant les entrées « Argon » et « Air »

Le certificat d'étalonnage du débitmètre indique une incertitude sur les résultats affichés de 0,06 %. Cette incertitude étant très faible, elle n'apparaît pas sur le graphique.

5.1.3.2. Fréquence

Sur le générateur, le réglage de la fréquence d'étincelles ne se fait pas directement, mais grâce au paramètre « Strom » qui correspond à la sortie du courant du dispositif haute tension. La fréquence d'étincelles est ensuite obtenue grâce à une fonction déterminée par le fabricant PALAS : celle-ci est présentée sur la figure suivante.

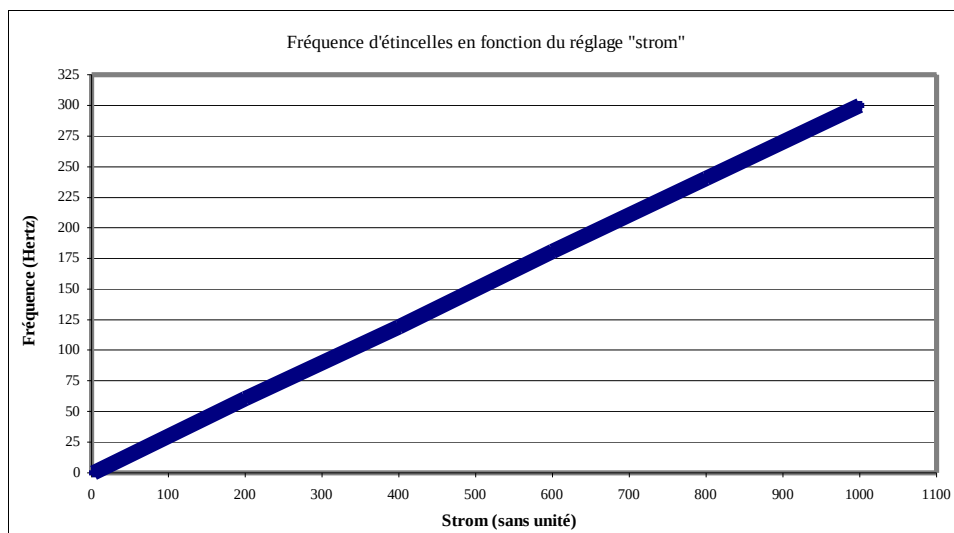


Figure 11 : Fréquence d'étincelles en fonction du réglage « Strom »

5.1.3.3. Granulométrie

La granulométrie des particules dépend de la fréquence d'étincelles, mais également des débits de gaz. Ce paramètre n'a pas été vérifié pour l'étalonnage en masse du TEOM.

La figure suivante représente la distribution granulométrique des particules générées pour trois fréquences différentes avec un débit d'argon de 6,5 L/min et un débit d'air de 21 L/min. Cette figure est donnée à titre d'illustration, elle est extraite des données techniques de l'appareil.

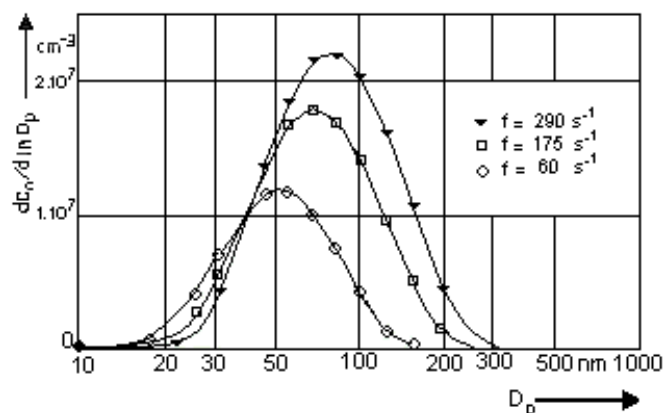


Figure 12 : Distribution granulométrique pour trois fréquences différentes

5.2. CARACTERISTIQUES DES BALANCES

5.2.1. Choix des balances

L'objectif est de déposer quelques centaines de microgrammes de particules sur un filtre.

Il est donc nécessaire de disposer d'une balance dont la précision est de 1 µg. Les pesées ont été réalisées sur deux balances prêtées par les fabricants dans l'objectif d'un futur achat.

La première est une microbalance ME5-F de chez Sartorius [5] et la deuxième une balance XP-56 de chez Mettler [6]. Les deux balances ont une précision de 1 µg et leurs portées sont respectivement de 5,1 g pour la balance Sartorius et de 50 g pour la balance Mettler.

5.2.2. Répétabilité des balances

Lors de l'utilisation d'une balance, il est nécessaire connaître sa répétabilité. Pour cela, une masse étalon de classe E1 à 1 mg a été pesée vingt fois consécutives, avec vérification du zéro entre chaque pesée, sur les deux balances. Cette masse a été étalonnée au préalable par le LNE. Le certificat d'étalonnage indique une masse étalon de 1,0000 mg ± 1,0 µg.

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

Pesée	Masse (mg)
1	1,000
2	1,000
3	1,002
4	1,001
5	1,001
6	1,000
7	1,003
8	1,003
9	1,002
10	1,002
11	0,998
12	0,999
13	0,999
14	1,001
15	1,001
16	1,001
17	0,999
18	0,999
19	0,999
20	1,000
Moyenne	1,0005
Ecart type	0,0014

Tableau 1 : Répétabilité pour la balance Sartorius ME5-F

Pesée	Masse (mg)
1	1,005
2	1,001
3	1,003
4	1,003
5	1,002
6	1,005
7	1,002
8	1,006
9	1,004
10	1,003
11	1,003
12	1,004
13	1,003
14	1,003
15	1,003
16	1,002
17	1,002
18	1,002
19	1,004
20	1,005
Moyenne	1,0033
Ecart type	0,0013

Tableau 2 : Répétabilité pour la balance Mettler XP-56

Pour les deux balances, les résultats montrent que les écarts-types de répétabilité sont compris entre 1 et 2 µg, ce qui est cohérent avec les données constructeurs fournies.

5.2.3. Caractéristiques des pesées

5.2.3.1. Choix et conditionnement des filtres

Pour simplifier à terme les comparaisons entre la méthode de dépôts sur filtre et les valeurs données par le TEOM, des filtres ayant les mêmes propriétés que ceux utilisés dans le TEOM ont été choisis. Il s'agit donc de filtre Pallflex en fibre de verre téflonée de diamètre 47 mm, dont l'efficacité de captation est de 99,97% pour les particules de diamètre aérodynamique moyen de 0,3 µm.

Pour obtenir des résultats reproductibles et fiables, les filtres vierges doivent tous être conditionnés de la même manière avant les pesées. Les filtres vierges sont donc placés au moins 24 heures à l'avance dans des boîtes de pétri en verre numérotées et conditionnées dans la salle où se situe la balance, pour satisfaire aux mêmes conditions de température et d'hygrométrie.

5.2.3.2. Protocole de pesées des filtres

Pour déterminer le protocole le mieux adapté pour réaliser nos pesées, la division « Métrologie mécanique » du CMSI au LNE a été consultée [7], à qui les données suivantes ont été fournies :

- ü Matière constitutive du filtre : fibre de verre recouverte de téflon,
- ü Masse du filtre : comprises entre 80 et 90 mg,
- ü Masse volumique du filtre : de l'ordre de 2500 kg/m³,
- ü Masse de la charge : quelques centaines de µg,
- ü Masse volumique de la charge : environ 2000 kg/m³.

La technique préconisée par cette division, est la double pesée par comparaison à une tare. Ce protocole consiste à comparer deux fois le filtre à une tare, avant, puis après le dépôt de particules.

La séquence de pesée est donc la suivante :

1. Pesée de la tare : lecture sur la balance de la valeur T1.
2. Pesée du filtre : lecture sur la balance de la valeur F1.
3. Pesée du filtre : lecture sur la balance de la valeur F2.
4. Pesée de la tare : lecture sur la balance de la valeur T2.

Entre la première et la seconde pesée du filtre, celui-ci est retiré de la balance, puis redéposé sur le plateau après quelques secondes.

Le résultat d'une telle comparaison permet de connaître l'écart de justesse ΔX entre le filtre et la tare selon l'équation suivante :

$$\Delta X = \frac{F1 - T1 - T2 + F2}{2}$$

Cette séquence est la même pour les pesées avant et après dépôt de particules. On obtient alors ΔX_1 pour le filtre vierge et ΔX_2 pour le filtre avec dépôt de particules. La masse du dépôt, m_d , est donnée par l'expression suivante :

$$m_d = \Delta X_2 - \Delta X_1$$

Par ailleurs, pour ne pas avoir à effectuer de correction de poussée de l'air sur chaque pesée, un filtre « étalon » peut être choisi comme tare. Toutefois, la masse de la tare doit être rigoureusement constante au cours du temps.

Ce choix impose donc de vérifier la stabilité dans le temps de plusieurs filtres, pour pouvoir en choisir un comme « étalon ».

5.2.4. Sélection d'un filtre « étalon »

Pour choisir le filtre « étalon », la stabilité dans le temps de six filtres a été déterminée. Pour cela, l'écart-type de répétabilité qui correspondait à une stabilité à court terme et l'écart-type de reproductibilité qui correspondait à une stabilité à long terme ont été calculés en utilisant la norme internationale NF ISO 5725 [8] [9] qui définit :

- ü la répétabilité comme étant : « La fidélité de résultats d'essai indépendants obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un intervalle de temps très court » ;
- ü la reproductibilité comme étant : « La fidélité de résultats d'essai indépendants obtenus sur des individus d'essai identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs, utilisant des équipements différents ».

Pour satisfaire aux conditions de répétabilité, une série de dix pesées consécutives des six filtres, avec vérification du zéro entre chaque pesée a été réalisée.

Pour satisfaire à celles de reproductibilité, les mêmes pesées ont été réalisées, mais sur cinq jours et en utilisant deux balances différentes.

Les paramètres utiles pour le calcul sont les suivants :

- n : nombre de résultats d'essais obtenus dans la même journée
- p : nombre de jours qu'a duré l'essai
- y : résultat des essais
- $\bar{y}$: moyenne arithmétique des résultats d'essais
- s_r : écart-type de répétabilité
- s_R : écart-type de reproductibilité
- s_L : écart-type des essais sur plusieurs jours
- s_r^2 : variance de répétabilité
- s_R^2 : variance de reproductibilité
- s_L^2 : variance des essais sur plusieurs jours

Pour les calculs intermédiaires, les valeurs de n et de p sont les suivants : n=10 et p=5 :

- $T_1 = S n_i \bar{y}_i$
- $T_2 = S n_i (\bar{y}_i)^2$
- $T_3 = S n_i$
- $T_4 = S n_i^2$
- $T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$
- $s_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p}$
- $s_L^2 = \left[\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - s_r^2 \right] \left[\frac{T_3(p-1)}{T_3^2 - T_4} \right]$
- $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$

Le tableau 3 ci-après, résume les valeurs obtenues pour le filtre A.

Masse (mg)	Jour				
	1	2	3	4	5
1	86,722	86,720	86,717	86,712	86,710
2	86,718	86,722	86,715	86,714	86,713
3	86,722	86,717	86,716	86,712	86,716
4	86,721	86,722	86,716	86,712	86,714
5	86,722	86,718	86,713	86,710	86,718
6	86,721	86,717	86,716	86,712	86,718
7	86,722	86,719	86,715	86,712	86,715
8	86,721	86,715	86,714	86,711	86,715
9	86,720	86,717	86,713	86,709	86,714
10	86,720	86,718	86,714	86,714	86,714
s_i	0,0013	0,0023	0,0014	0,0015	0,0024
$\bar{y}_i$	86,721	86,719	86,715	86,712	86,715
$n_i \bar{y}_i$	867,21	867,19	867,15	867,12	867,15
$T_1 = S n_i \bar{y}_i$	4335,81				
$n_i (\bar{y}_i)^2$	75205,14	75201,02	75194,74	75189,36	75194,39
$T_2 = S n_i (\bar{y}_i)^2$	375985				
$T_3 = S n_i$	50				
$T_4 = S n_i^2$	500				
$(n_i - 1) s_i^2$	1,49E-05	4,79E-05	1,69E-05	2,16E-05	5,01E-05
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	0,0002				

$$s_r^2 = 3,36524E-06$$

$$s_r = 0,0018 \text{ mg}$$

$$s_L^2 = 1,23550E-05$$

$$s_R = 0,0035 \text{ mg}$$

$$s_R^2 = 1,57202E-05$$

Tableau 3 : Calcul des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour le filtre A

Pour le filtre A, l'écart type de répétabilité ou encore la stabilité sur la durée d'une séquence de pesée est de 0,0018 mg et l'écart-type de reproductibilité ou encore stabilité sur plusieurs jours est de 0,0035 mg.

Les tableaux de calculs pour les filtres B, C, D, E et F sont identiques à celui-ci et sont donnés en annexes 2 à 6.

Le tableau 4 résume les valeurs des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité pour les six filtres.

Filtre	A	B	C	D	E	F
Ecart-type de répétabilité (mg)	0,0018	0,0012	0,0019	0,0015	0,0018	0,0014
Ecart-type de reproductibilité (mg)	0,0035	0,0024	0,0042	0,0043	0,0083	0,0060

Tableau 4 : Résumé des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les six filtres testés

On remarque donc que les écarts-types de répétabilité sont du même ordre que ceux des balances. De plus, les écarts-types de reproductibilité montrent que les filtres sont stables à court et à long terme.

Le filtre B ayant les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité les plus faibles, il a donc été choisi comme filtre « étalon ».

5.2.5. Caractérisation du générateur avec la méthode gravimétrique

Pour caractériser le générateur de particules, le montage décrit sur la figure 13 a été utilisé. Ce dernier a été relié à un porte-filtre muni d'un filtre Pallflex défini précédemment.

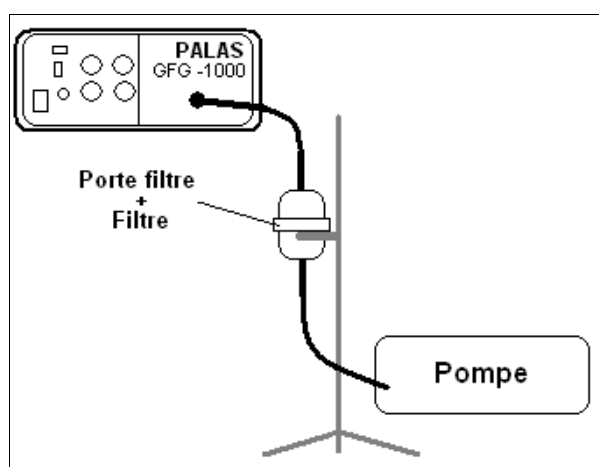


Figure 13 : Schéma du montage

Les pesées effectuées pour déterminer la masse du dépôt ont été réalisées selon le protocole établi précédemment.

5.2.5.1. Stabilité du générateur

Celle-ci est déterminée de la même manière que pour les filtres, en calculant les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité selon les normes NF ISO 5725-1 et 5725-2.

Pour établir la stabilité du générateur, le montage décrit précédemment a été utilisé et les mesures ont été effectuées plusieurs fois par jour et ceci pendant cinq jours.

Le débit du générateur a été réglé à 3L/min, le « Strom » à 125 d'où une fréquence de 37 Hz.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Masse déposée (mg)	Jour				
	1	2	3	4	5
1	0,2047	0,2056	0,2069	0,2064	0,2068
2	0,2050	0,2120	0,2080	0,2037	0,2109
3	0,2083	0,2061	0,2073	0,2061	0,2076
4	0,2072	0,2049	0,2048	0,2058	0,2010
5	0,2046	0,2058	0,2095	0,2067	0,2038
6	0,2053	0,2099	0,2087	0,2051	0,2049
7	0,2064	0,2049	0,2103	0,2038	0,2085
8	0,2039	0,2091	0,2085	0,2046	0,2110
s_i	0,0015	0,0027	0,0017	0,0012	0,0035
$\overline{\gamma}_i$	0,2057	0,2073	0,2080	0,2053	0,2068
$n_i \overline{\gamma}_i$	1,65	1,66	1,66	1,64	1,65
$T_1 = S n_i \overline{\gamma}_i$	8,26				
$n_i (\overline{\gamma}_i)^2$	0,34	0,34	0,35	0,34	0,34
$T_2 = S n_i (\overline{\gamma}_i)^2$	2				
$T_3 = S n_i$	40				
$T_4 = S n_i^2$	320				
$(n_i - 1) s_i^2$	1,57E-05	5,02E-05	2,02E-05	9,39E-06	8,42E-05
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	0,0002				
$s_r^2 = 5,13421E-06$ $s_L^2 = 6,33295E-07$ $s_R^2 = 5.76750E-06$ $s_r = 0,0023 \text{ mg}$ $s_R = 0,0024 \text{ mg}$					

Tableau 5 : Stabilité du générateur pour une fréquence d'étincelles de 37 Hz

Les stabilités pour d'autres fréquences d'étincelles sont données en annexe 7.

Le tableau 6 résume les valeurs des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité pour différentes fréquences d'étincelles.

Strom (sans unité)	Fréquence d'étincelles (Hz)	Masse moyenne déposée (mg)	Ecart-type de répétabilité (mg)	Ecart-type de reproductibilité (mg)
30	9	0,0753	0,0007	0,0031
60	18	0,1065	0,0015	0,0016
100	30	0,1676	0,0007	0,0018
125	37	0,2066	0,0023	0,0024
150	45	0,2363	0,0010	0,0018
175	52	0,2856	0,0016	0,0024
200	60	0,3248	0,0018	0,0087
235	70	0,3678	0,0012	0,0031

Tableau 6 : Résumé des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour différentes fréquences

Les résultats exposés dans le tableau précédent permettent de conclure que le générateur est stable à court et à long terme pour différentes valeurs de fréquence d'étincelles.

Ø Incertitude sur la masse de dépôts

L'estimation de l'incertitude sur la masse déposée nécessite de prendre en compte de nombreux paramètres comme la justesse de la balance, sa répétabilité, la stabilité du filtre... Le tableau suivant résume toutes les incertitudes à prendre en compte avec leur valeur numérique. Le détail des calculs est donné en annexe 8.

Composante	Origine	Valeur (µg)
Pesée ?X1 du filtre avant dépôt	Résolution de l'indication à vide	0,4
	Résolution de l'indication en charge	0,4
	Répétabilité des pesées	2,0
Pesée ?X2 du filtre après dépôt	Résolution de l'indication à vide	0,4
	Résolution de l'indication en charge	0,4
	Répétabilité des pesées	2,0
Détermination de la justesse	Résolution avec la tare seule	0,4
	Résolution avec la tare + étalon	0,4
	Répétabilité de pesée de l'étalon	2,0
	Incertitude d'étalonnage de l'étalon	1,0
	Pérennité de la valeur de l'étalon	1,0
	Non correction de l'erreur maximale de justesse	1,4
Autre composante	Stabilité de la masse du filtre	2,0
Incertitude type composée		4,6
Incertitude type élargie (k=2)		9,2

Tableau 7 : Tableau des incertitudes

L'incertitude sur la masse de dépôts de particules est donc de 9 µg pour des masses pouvant varier de 70 µg à 1 mg.

5.2.5.2. Linéarité de la génération de particules en fonction de la fréquence d'étincelles

Pour déterminer la linéarité de la génération de particules en fonction de la fréquence d'étincelles, le montage décrit précédemment a été utilisé, puis le débit en sortie du générateur a été fixé à 3 L/min, le temps de génération à 15 min et la fréquence d'étincelles a été augmentée progressivement.

La figure suivante montre les résultats obtenus.

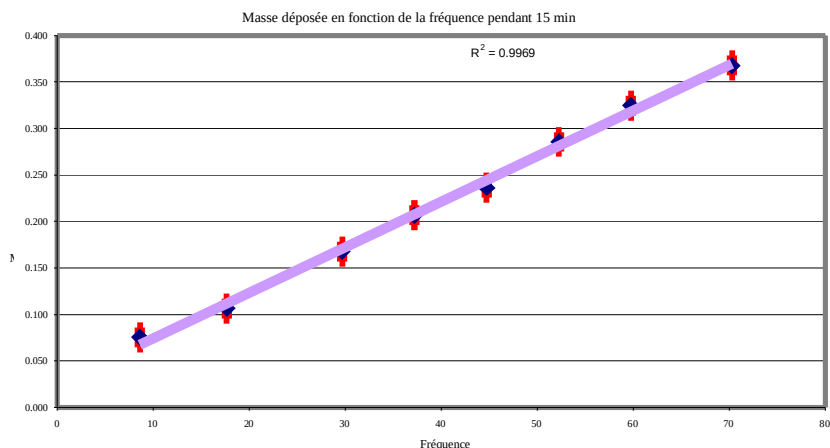


Figure 14 : Masse déposée en fonction de la fréquence

D'après cette figure, on remarque que la masse de particules générées est proportionnelle à la fréquence d'étincelles.

Linéarité de la génération de particules en fonction du temps

Pour la déterminer la linéarité de la génération de particules en fonction du temps, le montage décrit précédemment a été utilisé, puis le débit en sortie du générateur a été fixé à 3 L/min, la fréquence d'étincelles à 37 Hz et le temps de génération a été augmenté progressivement.

La figure suivante montre les résultats obtenus.

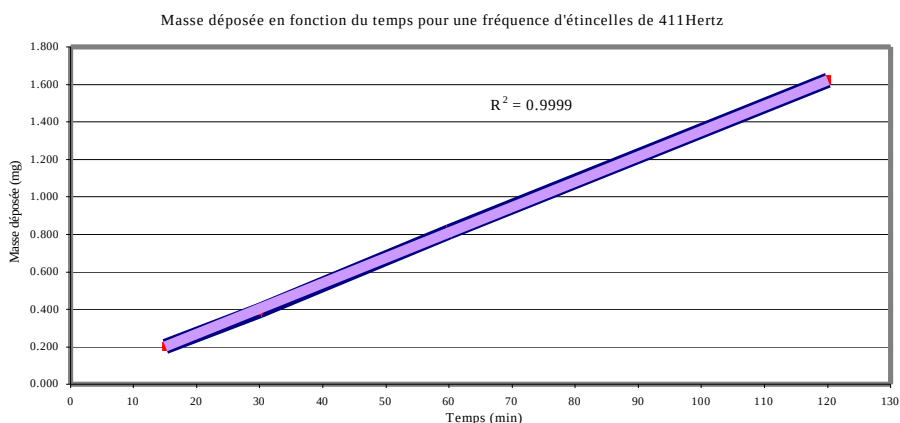


Figure 15 : Masse de particules déposées en fonction du temps à 37 Hz

D'après cette figure, les résultats montrent donc que la masse de particules générées est proportionnelle au temps.

6. COUPLAGE DU GENERATEUR DE PARTICULES ET DU TEOM

Pour coupler le TEOM et le générateur de particules, le montage suivant a été réalisé.

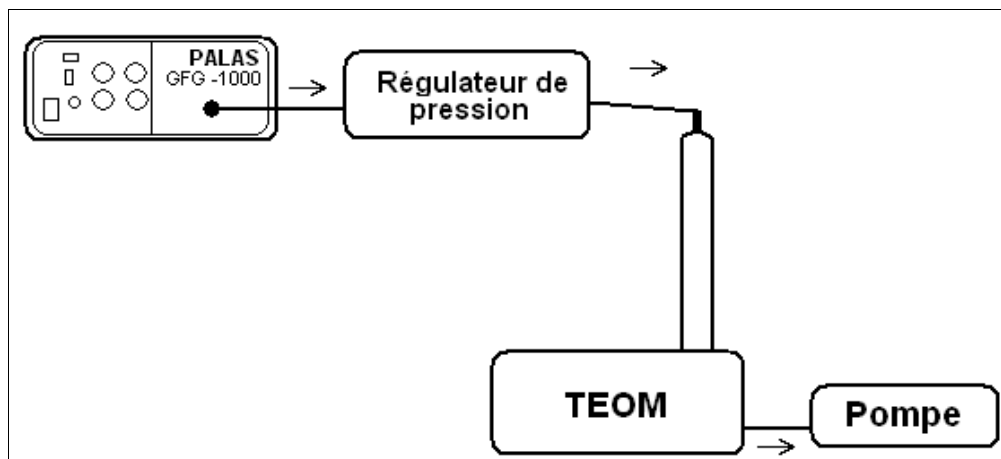


Figure 16 : Schéma du montage entre le générateur de particules et le TEOM

Au préalable, les régulateurs de débit du TEOM ont été étalonnés avec de l'argon à l'aide du débitmètre étalon. La pression a été réglée dans le montage, car l'oscillation de la microbalance et par conséquent, la fréquence sont sensibles à la pression.

Les mesures ont été réalisées en plusieurs phases :

1. Mise en route de la pompe.
2. Mise en route du TEOM.
3. Mise en route du générateur de particules avec réglage des débits d'argon sans particule.
4. Stabilisation des températures, des débits puis de la fréquence d'oscillation pour réaliser le zéro.
5. Génération de particules.

6.1. PREMIERS ESSAIS ET PROBLEMES RENCONTRES

Les premiers essais ont été réalisés avec les réglages suivants :

- ü Débit à la sortie du générateur : 3,2 L/min
- ü Fréquence d'étincelles : 37 Hz puis 9 Hz
- ü Débit de la pompe du TEOM : 3L/min
- ü Régulateur de pression : 1040 mbar
- ü Temps de génération : 15 min

La durée de vie d'un filtre est déterminée par la quantité de poussières déposées sur le filtre. Cette valeur de charge du filtre est indiquée en pourcentage de son utilisation maximale. Elle est calculée à partir de la perte de charge et est comprise entre 15 et 30% pour un filtre neuf et pour un débit de 3 L/min. Le TEOM se met en mode d'arrêt d'urgence, lorsque cette valeur atteint 90%, ce qui indique que le filtre doit être changé.

Lors des premiers essais, la perte de charge du filtre a augmenté très rapidement et a atteint sa valeur maximale de 90 % en 5 min pour une fréquence d'étincelles à 37 Hz puis 13 min à 9 Hz. De plus, comme la perte de charge était trop rapide, le TEOM a indiqué une masse déposée négative.

Ce colmatage était anormal. En effet, le filtre du TEOM est conçu pour pouvoir retenir une charge de 3 à 5 mg, or, lors des essais, une charge de 70 µg a suffi à le colmater.

6.2. VERIFICATIONS EFFECTUEES

Au vu de ces résultats et ne pouvant expliquer ces observations, la société ECOMESURE qui a vendu le TEOM au LNE a été contactée [10].

Ce problème ne leur avait jamais été exposé auparavant.

Toutefois, sur leurs conseils, quelques essais ont été effectués pour vérifier le bon fonctionnement de l'appareil.

- ü Un filtre colmaté à 93% a été envoyé à la société ECOMESURE pour vérifier sa perte de charge avec un autre TEOM : les résultats obtenus par la société ECOMESURE étaient identiques à ceux du LNE.
- ü Le colmatage du filtre a été vérifié en augmentant la consigne de débit de la pompe de 3 L/min à 3,5 L/min après une perte de charge supérieure à 90%. Le débit mesuré est resté inchangé à 3 L/min, ce qui a confirmé le colmatage.
- ü La masse déposée sur le filtre pour une fréquence à 9 Hz pendant 13 min a été mesurée par pesée. Elle était de 70 µg, ce qui correspondait à ce qui avait pu être mis en évidence lors de la caractérisation du générateur. Cette vérification a été réalisée avec plusieurs filtres et pour différentes durées de génération.
- ü Les électrodes du générateur ont été changées, ce qui n'a eu aucun effet.

Toutes ces vérifications ont permis d'éliminer tous dysfonctionnements de l'appareil et de confirmer le colmatage anormal du filtre, mais n'ont pas permis d'en déterminer les causes.

6.3. ESSAIS COMPLEMENTAIRES

De nombreux essais ont été effectués pour tenter de comprendre et de remédier au colmatage trop rapide du filtre.

1. L'hypothèse qui a été envisagée pour expliquer un tel colmatage concernait la charge des particules de graphite. Pour vérifier ceci, deux systèmes insérés entre la sortie du générateur et le TEOM ont été utilisés :

- ü Un neutraliseur dont le principe est le suivant : une source radioactive ionise l'atmosphère environnante avec des ions positifs ou négatifs. Les particules portant une charge forte peuvent se décharger en capturant des ions de la polarité opposée. Après une brève période, les particules atteignent un équilibre de charge et une répartition bipolaire.
- ü Une unité de décharge.

Les résultats sont restés inchangés, ce qui montrait que la charge des particules de graphite générées n'intervenait donc pas dans le colmatage du filtre du TEOM.

2. Il existe deux types de filtre qui peuvent être utilisés dans le TEOM. Dans les deux cas, ce sont des filtres en fibre de verre teflonée, mais le support du filtre est différent. Le support des filtres utilisés pour les premiers essais étant en aluminium, les mêmes essais ont été effectués avec des filtres à support en plastique. Les résultats ont été identiques.
3. La nature du gaz en sortie du générateur a également été changée. L'argon qui alimentait la deuxième entrée du générateur de particules a été remplacé par de l'air comprimé. Le gaz en sortie du générateur était donc un mélange d'argon et d'air comprimé. Cette modification n'a eu aucun effet.
4. Des dépôts de particules ont été ensuite effectués avec la pompe arrêtée et la masse déposée a été mesurée en utilisant la procédure d'étalonnage actuelle. Malheureusement, cette méthode n'était pas répétable.
5. Une autre voie pour contourner le problème a été envisagée en diminuant le débit de la pompe du TEOM à 2 L/min. Comme prévu, l'augmentation de la perte de charge a été plus longue à s'établir, environ 30 min. Celle-ci étant encore trop rapide, le TEOM a indiqué une masse déposée négative.
6. La dernière hypothèse concernait la taille des particules. Le fait de modifier la fréquence d'étincelles et d'augmenter la longueur de la ligne entre la sortie du générateur et l'entrée du TEOM, ainsi que le débit en sortie du générateur, a permis de faire varier la taille des particules d'environ 20 nm à 250 nm. Etant donné que la granulométrie des particules générées reste tout de même dans le domaine des très fines particules, l'influence de la taille des particules n'a pas pu être démontrée.
7. Le colmatage des filtres a également pu être mis en évidence avec des filtres Pallflex de diamètre 47 mm. Toutefois, en tenant compte du rapport de surface, il est observé que le temps nécessaire pour colmater les filtres de 47 mm était supérieur à celui pour les filtres du TEOM.

De nombreuses recherches ont été effectuées en collaboration avec la société PALAS et ECOMESURE et une seule observation similaire sans explication a été recensée dans une présentation de l'EPA datée de 2005 [11]. Ils ont observé que lors de plusieurs épisodes de forte pollution en PM_{2,5} la durée de vie des filtres diminuait fortement. En effet, elle passait de 10-20 jours à 1-3 jours, alors que la masse déposée était nettement plus faible. Cependant, la composition de ces particules n'était pas précisée.

Au vu de ces nombreux résultats, l'hypothèse la plus probable était que le colmatage du filtre provenait du fait que de très fines particules étaient générées en forte concentration. Le filtre Pallflex du TEOM n'était donc pas adapté à la granulométrie des particules générées en forte concentration.

6.4. ESSAIS EFFECTUES AVEC LA SOCIETE ECOMESURE

A ce stade, la société ECOMESURE a proposé d'emprunter le générateur PALAS afin de réaliser, dans leur laboratoire de Janvry (Essonne), d'autres essais prenant en compte ce problème de colmatage.

Après de nombreux essais infructueux, le temps de moyennage du TEOM pour le calcul de la moyenne glissante et de la masse totale ont été diminués.

Dans les AASQA, ce temps est réglé sur 600 secondes et dans notre cas, il a été réglé à 60 secondes. Ceci permet de mieux apprécier les variations de la concentration et de la masse déposée.

Il a été également remarqué que lorsque l'on diluait la concentration en particules, la masse déposée ainsi que la durée de dépôt était plus conséquente.

Les réglages réalisés et le montage utilisé sont indiqués ci-après.

Paramètres du TEOM lors de tous les essais :

- Débit du TEOM : Flux principal : $D_{\text{main}} = 3 \text{ L/min}$
Flux auxiliaire : $D_{\text{aux}} = 13,66 \text{ L/min}$
- Temps de moyennage sur la moyenne glissante : 30 (60s).
- Temps de moyennage pour la mesure de la masse totale : 30 (60s).

Paramètres du générateur lors de tous les essais :

- Strom = 950 d'où une fréquence d'étincelles à 285 Hz
- Pression d'Argon $P_{\text{Ar}} = 1,3 \text{ bar}$ d'où un débit de $D_{\text{Ar}} \sim 4 \text{ L/min}$

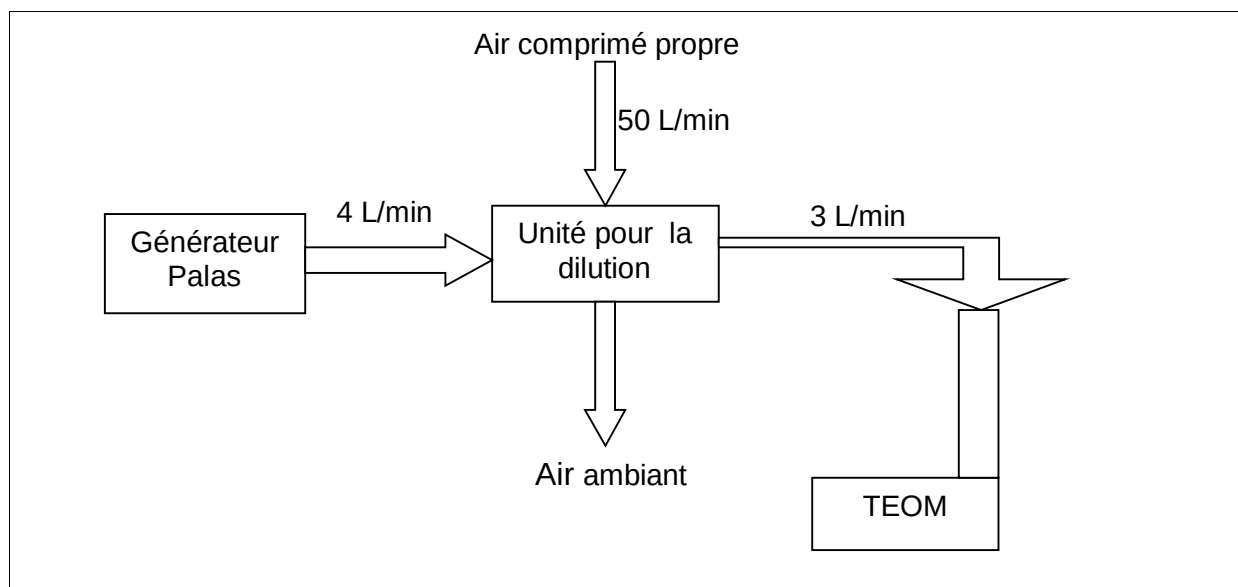


Figure 17 : Schéma du montage utilisé lors des essais menés avec la société ECOMESURE

L'état initial a été réalisé avec tous les débits établis et constants et après stabilisation de la fréquence d'oscillation de la microbalance.

Les résultats montrent que le fait de diminuer le temps de moyennage du TEOM pour le calcul de la moyenne glissante et de la masse totale a permis de ralentir considérablement le colmatage du filtre du TEOM.

Par conséquent, les essais vont pouvoir être poursuivis au LNE afin de vérifier la justesse des masses de particules mesurées par le TEOM avec la méthode de référence gravimétrique utilisée lors de la caractérisation du générateur de particules (cf. figure 13).

7. CONCLUSION GENERALE

Le développement de la méthode d'étalonnage en masse du TEOM a été planifié sur 2 ans (2006-2007).

Les résultats obtenus en 2006 sont résumés ci-après.

La première phase d'étude et de caractérisation par la méthode gravimétrique de référence du générateur de particules GFG-1000 a permis :

- ü De déterminer les valeurs des concentrations massiques de particules générées par le générateur de particules ;
- ü De démontrer la répétabilité, la linéarité en fonction du temps et de la fréquence d'étincelles, ainsi que la stabilité dans le temps de ce générateur de particules.

La seconde phase a consisté à coupler le générateur de particules et le TEOM afin de comparer les concentrations massiques mesurées par le TEOM et les concentrations massiques « vraies » déterminées par la méthode de référence gravimétrique.

Malheureusement, un problème de colmatage trop rapide du filtre ne nous a pas permis d'aboutir à une procédure finalisée d'étalonnage en masse du TEOM.

Toutefois, les essais réalisés en fin d'année 2006 avec la société ECOMESURE ont conduit à modifier certains paramètres du TEOM, à savoir le temps de moyennage du TEOM pour le calcul de la moyenne glissante et de la masse totale, ce qui a permis de ralentir considérablement le colmatage du filtre du TEOM.

Par conséquent, les essais pourront être poursuivis en 2007 dans le but de finaliser complètement la méthode d'étalonnage en masse du TEOM.

8. BIBLIOGRAPHIE

[1] MACE TATIANA, YAHIAOUI SAMIA LNE, LCSQA – Etude de faisabilité sur la mise au point d'un dispositif d'étalonnage des appareils mesurant les concentrations massiques de particules. Convention 05000052, novembre 2005.

[2] RUPPRECHT & PATASHNICK – Operating Manual, décembre 1995.

[3] PALAS – Products Aerosol generator GFG-1000 [en ligne].
<http://www.palas.de/engl/produkte/trockd.htm>, 2006.

[4] BIOSINT – <http://www.biosint.com/drycal/dc-2.htm>, 2006.

[5] SARTORIUS – Balances micro et ultra-micro, 2005.

[6] METTLER – Microbalance XP, 2006.

[7] LNE GOSSET A. – Pesée de la charge retenue par un filtre, avril 2006.

- [8]** Norme NF ISO 5725-1 - Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 1 : Principes généraux et définitions, 1994, 18p.
- [9]** Norme NF ISO 5725-2 - Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une mesure normalisée, 1994, 44p.
- [10]** ECOMESURE – <http://www.ecomesure.com/> , 2006.
- [11]** EPA –www.epa.gov/airnow/2005conference/monday/weinstock.ppt, 2005.

9. ANNEXES

9.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2006

Assurance qualité Programme pluriannuel

DEVELOPPEMENT D'UN DISPOSITIF D'ETALONNAGE DES APPAREILS MESURANT LES CONCENTRATIONS MASSIQUES DE PARTICULES

1. CONTEXTE

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) est un appareil de mesure très répandu au sein des réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Il est capable de mesurer en continu la concentration massique des particules en suspension dans l'air (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ce qui le rend préférable à la méthode gravimétrique qui nécessite des analyses postérieures au prélèvement.

A l'heure actuelle, cet appareil est étalonné à l'aide de cales étalons raccordées au système international. Ces cales, de masses connues, permettent de vérifier aisément la constante d'étalonnage de l'appareil. Néanmoins, elles présentent deux inconvénients majeurs :

- ü leur masse est de l'ordre de 80 mg alors que les concentrations massiques de particules dans l'air ambiant sont plutôt de l'ordre de quelques μg .
- ü un tel étalonnage ne permet pas de prendre en compte tout le système de prélèvement en amont de la mesure de la masse.

Par conséquent, ceci montre qu'il serait plus judicieux d'étalonner le TEOM dans les conditions normales d'utilisation de l'appareil, ce que seul permettra l'introduction d'un aérosol par la canne d'aspiration.

2. OBJECTIF

L'objectif est de développer un système et une procédure pour réaliser l'étalonnage des appareils de mesure des concentrations massiques particulières dans l'air ambiant (TEOM).

3. TRAVAUX EN COURS

La première étape consiste à réaliser une synthèse bibliographique des études menées dans le cadre de l'étalonnage des appareils mesurant les concentrations massiques de particules (en particulier les appareils de type TEOM et de type jauge β) au niveau français, mais également au niveau international.

A partir de cette synthèse bibliographique, la deuxième étape consiste à réaliser une étude de faisabilité sur la mise en place d'un générateur de particules de référence et à proposer des essais préliminaires à effectuer avec les matériels disponibles au LNE.

La troisième étape consiste à réaliser ces essais préliminaires et à en tirer des premières conclusions sur la faisabilité de la mise en place d'un générateur de particules de référence.

4. TRAVAUX PROPOSES POUR 2006

Les différentes recherches bibliographiques menées en 2005 ont permis de définir les caractéristiques du générateur d'aérosol à utiliser pour les essais en tenant compte des restrictions d'utilisation liées au TEOM.

Par conséquent, il semble que le générateur d'aérosol qui convienne le mieux à notre étude soit le PALAS Aerosol Generator GFG-1000, car :

- ü Le débit volumique est de l'ordre de grandeur du débit d'un TEOM et pourrait permettre de générer l'aérosol intégralement dans l'analyseur sans passer par une chambre de dispersion.
- ü Le débit massique est dans la gamme d'utilisation du TEOM.

Le LNE propose donc de s'équiper de ce générateur de particules, pour pouvoir continuer le développement d'une méthode d'étalonnage des TEOM.

Les différentes étapes pour le développement de cette méthode seront les suivantes :

- ü Mise en place du nouveau générateur de particules (Installation de l'appareil, stage de formation, prise en mains du logiciel),
- ü Optimisation des paramètres expérimentaux (paramètres du générateur, débits de prélèvement, durée de prélèvement...) dans le but de générer un aérosol ayant une concentration en particules stable dans le temps,
- ü Conception et mise en œuvre d'un dispositif expérimental permettant d'injecter les particules générées d'une part dans le TEOM (dans un premier temps en ne considérant que la ligne de prélèvement sans la tête de prélèvement) et d'autre part sur un filtre externe,
- ü Mise en œuvre de la méthode en injectant l'aérosol d'une part dans le TEOM et d'autre part sur un filtre externe,
- ü Comparaison de la concentration mesurée par le TEOM et de celle pesée sur le filtre externe (cf. document d'équivalence),
- ü Détermination de la reproductibilité de la méthode.

5. COLLABORATION

- Ø MEDD, ADEME
- Ø INERIS, EMD
- Ø Fabricants
- Ø Université

6. DUREE DES TRAVAUX

L'étude de développement sera effectuée sur 2 ans (2006-2007).

7. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

Ø Tatiana Macé (coordinateur)

Ø Anne-Gaëlle Vie, Ana Surget, Christophe Sutour

9.2. ANNEXE 2 : REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE POUR LE FILTRE B

Masse (mg)	Jour				
	1	2	3	4	5
1	85,255	85,257	85,257	85,255	85,252
2	85,257	85,258	85,257	85,255	85,252
3	85,257	85,257	85,259	85,256	85,253
4	85,257	85,256	85,258	85,255	85,249
5	85,257	85,258	85,256	85,255	85,252
6	85,256	85,257	85,257	85,254	85,254
7	85,253	85,257	85,257	85,255	85,253
8	85,256	85,258	85,258	85,255	85,253
9	85,257	85,259	85,257	85,254	85,254
10	85,258	85,260	85,258	85,256	85,254
s _i	0,0014	0,0012	0,0008	0,0007	0,0015
$\bar{\gamma}_i$	85,256	85,258	85,257	85,255	85,253
n _i $\bar{\gamma}_i$	852,56	852,58	852,57	852,55	852,53
T ₁ = S n _i $\bar{\gamma}_i$	4262,79				
n _i ($\bar{\gamma}_i$) ²	72686,37	72688,75	72688,24	72684,15	72680,06
T ₂ = S n _i ($\bar{\gamma}_i$) ²	363428				
T ₃ = S n _i	50				
T ₄ = S n _i ²	500				
(n _i - 1) s _i ²	1,81E-05	1,21E-05	6,40E-06	4,00E-06	2,04E-05
T ₅ = S (n _i - 1) s _i ²	0,0001				
S_r² = 1,35556E-06 S_L² = 4,18945E-06 S_R² = 5,54500E-06 s_r = 0,0012 mg s_R = 0,0024 mg					

9.3. ANNEXE 3 : REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE POUR LE FILTRE C

Masse (mg)	Jour				
	1	2	3	4	5
1	87,938	87,931	87,944	87,938	87,941
2	87,939	87,932	87,943	87,938	87,939
3	87,939	87,932	87,944	87,938	87,938
4	87,939	87,932	87,942	87,935	87,941
5	87,940	87,931	87,940	87,932	87,938
6	87,938	87,932	87,942	87,935	87,941
7	87,940	87,931	87,941	87,934	87,938
8	87,938	87,935	87,941	87,934	87,937
9	87,937	87,933	87,941	87,931	87,939
10	87,943	87,936	87,941	87,930	87,940
S _i	0,0017	0,0017	0,0014	0,0029	0,0015
$\overline{y}_i$	87,939	87,933	87,942	87,935	87,939
n _i $\overline{y}_i$	879,39	879,33	879,42	879,35	879,39
T ₁ = S n _i $\overline{y}_i$	4396,87				
n _i ($\overline{y}_i$) ²	77332,85	77321,25	77337,78	77324,76	77333,03
T ₂ = S n _i ($\overline{y}_i$) ²	386650				
T ₃ = S n _i	50				
T ₄ = S n _i ²	500				
(n _i - 1) s _i ²	2,49E-05	2,65E-05	1,69E-05	7,65E-05	1,96E-05
T ₅ = S (n _i - 1) s _i ²	0,0002				
S_r² = 3,65333E-06 S_L² = 1,43327E-05 S_R² = 1,79860E-05 s_r = 0,0019 mg s_R = 0,0042 mg					

9.4. ANNEXE 4 : REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE POUR LE FILTRE D

Masse (mg)	Jour				
	1	2	3	4	5
1	86,105	86,105	86,100	86,096	86,103
2	86,105	86,105	86,099	86,096	86,102
3	86,105	86,102	86,098	86,094	86,105
4	86,106	86,103	86,098	86,095	86,100
5	86,104	86,104	86,098	86,096	86,107
6	86,104	86,104	86,099	86,097	86,102
7	86,105	86,104	86,097	86,095	86,105
8	86,104	86,103	86,097	86,095	86,106
9	86,102	86,102	86,097	86,095	86,107
10	86,103	86,100	86,097	86,096	86,105
s_i	0,0012	0,0015	0,0011	0,0008	0,0023
$\overline{y}_i$	86,104	86,103	86,098	86,096	86,104
$n_i \overline{y}_i$	861,04	861,03	860,98	860,96	861,04
$T_1 = S n_i \overline{y}_i$	4305,05				
$n_i (\overline{y}_i)^2$	74139,50	74137,61	74128,66	74124,35	74139,33
$T_2 = S n_i (\overline{y}_i)^2$	370669				
$T_3 = S n_i$	50				
$T_4 = S n_i^2$	500				
$(n_i - 1) s_i^2$	1,21E-05	2,16E-05	1,00E-05	6,50E-06	4,96E-05
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	0,0001				
$s_r^2 = 2,21778E-06$ $s_L^2 = 1,60812E-05$ $s_R^2 = 1,82990E-05$ $s_r = 0,0015 \text{ mg}$ $s_R = 0,0043 \text{ mg}$					

9.5. ANNEXE 5 : REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE POUR LE FILTRE E

Masse (mg)	Jour				
	1	2	3	4	5
1	86,366	86,363	86,361	86,356	86,376
2	86,365	86,363	86,360	86,357	86,378
3	86,365	86,365	86,362	86,357	86,376
4	86,365	86,364	86,361	86,359	86,377
5	86,366	86,363	86,364	86,358	86,381
6	86,364	86,365	86,362	86,360	86,381
7	86,365	86,364	86,360	86,357	86,381
8	86,366	86,364	86,363	86,359	86,376
9	86,363	86,364	86,361	86,359	86,385
10	86,362	86,362	86,361	86,356	86,381
s_i	0,0013	0,0009	0,0013	0,0014	0,0030
$\overline{\gamma}_i$	86,365	86,364	86,362	86,358	86,379
$n_i \overline{\gamma}_i$	863,65	863,64	863,62	863,58	863,79
$T_1 = S \ n_i \overline{\gamma}_i$	4318,27				
$n_i \ (\overline{\gamma}_i)^2$	74588,61	74586,89	74583,09	74576,70	74613,66
$T_2 = S \ n_i \ (\overline{\gamma}_i)^2$	372949				
$T_3 = S \ n_i$	50				
$T_4 = S \ n_i^2$	500				
$(n_i - 1) \ s_i^2$	1,61E-05	8,10E-06	1,45E-05	1,76E-05	8,36E-05
$T_5 = S \ (n_i - 1) \ s_i^2$	0,0001				
$s_r^2 = 3,10889E-06$ $s_L^2 = 6,63861E-05$ $s_R^2 = 6,94950E-05$ $s_r = 0,0018 \text{ mg}$ $s_R = 0,0083 \text{ mg}$					

9.6. ANNEXE 6 : REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE POUR LE FILTRE F

Masse (mg)	Jour				
	1	2	3	4	5
1	86,103	86,103	86,101	86,098	86,087
2	86,103	86,102	86,099	86,098	86,086
3	86,102	86,101	86,100	86,097	86,087
4	86,102	86,101	86,101	86,098	86,092
5	86,100	86,102	86,100	86,096	86,087
6	86,099	86,101	86,101	86,097	86,089
7	86,102	86,101	86,100	86,099	86,088
8	86,104	86,101	86,101	86,101	86,087
9	86,103	86,100	86,102	86,099	86,086
10	86,102	86,101	86,102	86,097	86,090
s_i	0,0015	0,0008	0,0009	0,0014	0,0019
$\overline{y}_i$	86,102	86,101	86,101	86,098	86,088
$n_i \overline{y}_i$	861,02	861,01	861,01	860,98	860,88
$T_1 = S n_i \overline{y}_i$	4304,90				
$n_i (\overline{y}_i)^2$	74135,54	74134,34	74133,31	74128,66	74111,27
$T_2 = S n_i (\overline{y}_i)^2$	370643				
$T_3 = S n_i$	50				
$T_4 = S n_i^2$	500				
$(n_i - 1) s_i^2$	2,00E-05	6,10E-06	8,10E-06	1,80E-05	3,29E-05
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	0,0001				
$s_r^2 = 1,89111E-06$ $s_L^2 = 3,38579E-05$ $s_R^2 = 3,57490E-05$ $s_r = 0,0014 \text{ mg}$ $s_R = 0,0060 \text{ mg}$					

9.7. ANNEXE 7 : STABILITE DU GENERATEUR POUR DIFFERENTES FREQUENCES D'ETINCELLES

1) Fréquence d'étincelles : $F_q = 9 \text{ Hz}$

Masse déposée (mg)	Jour		
	1	2	3
1	0,0789	0,0756	0,0720
2	0,0780	0,0764	0,0731
3	0,0782	0,0743	0,0715
4	0,0772	0,0753	0,0725
5	0,0789	0,0752	0,0717
s_i	0,0007	0,0008	0,0007
$\bar{\gamma}_i$	0,0783	0,0754	0,0722
$n_i \bar{\gamma}_i$	0,39	0,38	0,36
$T_1 = S n_i \bar{\gamma}_i$	1,13		
$n_i (\bar{\gamma}_i)^2$	0,03	0,03	0,03
$T_2 = S n_i (\bar{\gamma}_i)^2$	0		
$T_3 = S n_i$	15		
$T_4 = S n_i^2$	75		
$(n_i - 1) s_i^2$	1,98E-06	2,44E-06	1,87E-06
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	6.29E-06		
$S_r^2 = 5,24237E-07$ $S_L^2 = 9,20845E-06$ $S_R^2 = 9,73269E-06$ $S_r = 0,0007 \text{ mg}$ $S_R = 0,0031 \text{ mg}$			

2) Fréquence d'étincelles :Fq= 18 Hz

Masse déposée (mg)	Jour		
	1	2	3
1	0,1066	0,1068	0,1049
2	0,1052	0,1076	0,1048
3	0,1068	0,1072	0,1052
4	0,1035	0,1089	0,1089
5	0,1073	0,1069	0,1072
s_i	0,0015	0,0009	0,0018
$\bar{\gamma}_i$	0,1059	0,1075	0,1062
$n_i \bar{\gamma}_i$	0,53	0,54	0,53
$T_1 = S n_i \bar{\gamma}_i$	1,60		
$n_i (\bar{\gamma}_i)^2$	0,06	0,06	0,06
$T_2 = S n_i (\bar{\gamma}_i)^2$	0		
$T_3 = S n_i$	15		
$T_4 = S n_i^2$	75		
$(n_i - 1) s_i^2$	9,51E-06	2,9080E-06	1,2940E-05
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	2,54E-05		
$s_r^2 = 2,11300E-06$ $s_L^2 = 2,94200E-07$ $s_R^2 = 2,40720E-06$ $s_r = 0,0015 \text{ mg}$ $s_R = 0,0016 \text{ mg}$			

3) Fréquence d'étincelles : $F_q = 30 \text{ Hz}$

Masse déposée (mg)	Jour		
	1	2	3
1	0,1698	0,1653	0,1679
2	0,1685	0,1654	0,1676
3	0,1679	0,1648	0,1684
4	0,1684	0,1667	0,1692
5	0,1693	0,1658	0,1683
s_i	0,0007	0,0007	0,0006
$\overline{\gamma}_i$	0,1688	0,1656	0,1683
$n_i \overline{\gamma}_i$	0,84	0,83	0,84
$T_1 = S n_i \overline{\gamma}_i$	2,51		
$n_i (\overline{\gamma}_i)^2$	0,14	0,14	0,14
$T_2 = S n_i (\overline{\gamma}_i)^2$	0		
$T_3 = S n_i$	15		
$T_4 = S n_i^2$	75		
$(n_i - 1) s_i^2$	2,21E-06	2,0323E-06	1,4531E-06
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	5,69E-06		
$s_r^2 = 4,74453E-07$ $s_L^2 = 2,82775E-06$ $s_R^2 = 3,30220E-06$ $s_r = 0,0007 \text{ mg}$ $s_R = 0,0018 \text{ mg}$			

4) Fréquence d'étincelles :Fq= 45 Hz

Masse déposée (mg)	Jour		
	1	2	3
1	0,2341	0,2378	0,2356
2	0,2336	0,2385	0,2367
3	0,2365	0,2391	0,2369
4	0,2348	0,2375	0,2348
5	0,2361	0,2369	0,2358
s_i	0,0013	0,0009	0,0009
$\overline{\gamma}_i$	0,2350	0,2380	0,2360
$n_i \overline{\gamma}_i$	1,18	1,19	1,18
$T_1 = S n_i \overline{\gamma}_i$	3,54		
$n_i (\overline{\gamma}_i)^2$	0,28	0,28	0,28
$T_2 = S n_i (\overline{\gamma}_i)^2$	1		
$T_3 = S n_i$	15		
$T_4 = S n_i^2$	75		
$(n_i - 1) s_i^2$	6,27E-06	2,9520E-06	2,9320E-06
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	1,22E-05		
$s_r^2 = 1,01267E-06$ $s_L^2 = 2,05200E-06$ $s_R^2 = 3,06467E-06$ $s_r = 0,0010 \text{ mg}$ $s_R = 0,0018 \text{ mg}$			

5) Fréquence d'étincelles :Fq=52 Hz

Masse déposée (mg)	Jour		
	1	2	3
1	0,2835	0,2892	0,2853
2	0,2835	0,2905	0,2863
3	0,2856	0,2863	0,2846
4	0,2824	0,2841	0,2854
5	0,2842	0,2881	0,2853
s_i	0,0012	0,0025	0,0006
$\bar{\gamma}_i$	0,2838	0,2877	0,2854
$n_i \bar{\gamma}_i$	1,42	1,44	1,43
$T_1 = S n_i \bar{\gamma}_i$	4,28		
$n_i (\bar{\gamma}_i)^2$	0,40	0,41	0,41
$T_2 = S n_i (\bar{\gamma}_i)^2$	1		
$T_3 = S n_i$	15		
$T_4 = S n_i^2$	75		
$(n_i - 1) s_i^2$	5,55E-06	2,5233E-05	1,5363E-06
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	3,23E-05		
$s_r^2 = 2,69302E-06$ $s_L^2 = 3,16272E-06$ $s_R^2 = 5,85575E-06$ $s_r = 0,0016 \text{ mg}$ $s_R = 0,0024 \text{ mg}$			

6) Fréquence d'étincelles :Fq=60 Hz

Masse déposée (mg)	Jour		
	1	2	3
1	0,3341	0,3171	0,3257
2	0,3332	0,3156	0,3269
3	0,3332	0,3145	0,3244
4	0,3329	0,3128	0,3265
5	0,3315	0,3198	0,3245
s_i	0,0009	0,0027	0,0011
$\bar{\gamma}_i$	0,3330	0,3160	0,3256
$n_i \bar{\gamma}_i$	1,66	1,58	1,63
$T_1 = S n_i \bar{\gamma}_i$	4,87		
$n_i (\bar{\gamma}_i)^2$	0,55	0,50	0,53
$T_2 = S n_i (\bar{\gamma}_i)^2$	2		
$T_3 = S n_i$	15		
$T_4 = S n_i^2$	75		
$(n_i - 1) s_i^2$	3,55E-06	2,8180E-05	5,1520E-06
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	3,69E-05		
$s_r^2 = 3,07333E-06$ $s_L^2 = 7,23124E-05$ $s_R^2 = 7,53858E-05$ $s_r = 0,0018 \text{ mg}$ $s_R = 0,0087 \text{ mg}$			

7) Fréquence d'étincelles :Fq=70 Hz

Masse déposée (mg)	Jour		
	1	2	3
1	0,3660	0,3725	0,3695
2	0,3652	0,3702	0,3685
3	0,3642	0,3712	0,3675
4	0,3639	0,3706	0,3684
5	0,3642	0,3685	0,3665
s_i	0,0009	0,0015	0,0011
$\overline{\gamma}_i$	0,3647	0,3706	0,3681
$n_i \overline{\gamma}_i$	1,82	1,85	1,84
$T_1 = S n_i \overline{\gamma}_i$	5,52		
$n_i (\overline{\gamma}_i)^2$	0,67	0,69	0,68
$T_2 = S n_i (\overline{\gamma}_i)^2$	2		
$T_3 = S n_i$	15		
$T_4 = S n_i^2$	75		
$(n_i - 1) s_i^2$	2,96E-06	8,6580E-06	5,0871E-06
$T_5 = S (n_i - 1) s_i^2$	1,67E-05		
$s_r^2 = 1,39213E-06$ $s_L^2 = 8,51164E-06$ $s_R^2 = 9,90377E-06$ $s_r = 0,0012 \text{ mg}$ $s_R = 0,0031 \text{ mg}$			

9.8. ANNEXE 8 : DETAIL DU CALCUL D'INCERTITUDE

Composante	Origine	Incertitude - type	u_i (μg)
Pesée ?X2 du filtre avant dépôt	Résolution de l'indication à vide	$u_{d_0} = \frac{d_0}{\sqrt{6}}$	0,4
	Résolution de l'indication en charge	$u_d = \frac{d}{\sqrt{6}}$	0,4
	Répétabilité des pesées	$u_R = S(\Delta X)$	2,0
Pesée ?X1 du filtre après dépôt	Résolution de l'indication à vide	$u_{d_0} = \frac{d_0}{\sqrt{6}}$	0,4
	Résolution de l'indication en charge	$u_d = \frac{d}{\sqrt{6}}$	0,4
	Répétabilité des pesées	$u_R = S(\Delta X)$	2,0
Détermination de la justesse	Résolution avec la tare seule	$u_{d_0} = \frac{d_0}{\sqrt{6}}$	0,4
	Résolution avec la tare + étalon	$u_p = \frac{p}{\sqrt{6}}$	0,4
	Répétabilité de pesée de l'étalon	$u_R = S(\Delta X)$	2,0
	Incertitude d'étalonnage de l'étalon	u_e	1,0
	Pérennité de la valeur de l'étalon	u_t	1,0
	Non correction de l'erreur maximale de justesse	u_δ	1,4
Autre composante	Condition particulière de pesée	Stabilité de la masse du filtre	2,0
Incertitude type composée		$u_{(\text{pesée})} = \sqrt{\sum u_i^2}$	4,6
Incertitude type élargie (k=2)		$u_{(k=2)} = 2 \times u_{(\text{pesée})}$	9,2

Avec :

- ü d_0 l'étendue à vide : Précision de la balance à vide ($d_0 = 1 \text{ digit} = 1 \mu\text{g}$),
- ü d l'étendue en charge : Précision d'affichage de la balance en charge ($d = 1 \text{ digit} = 1 \mu\text{g}$),
- ü $S(\Delta X)$ l'écart-type de répétabilité de la balance ($S(\Delta X) = 2 \mu\text{g}$),
- ü p l'étendue avec la tare + filtre étalon : Précision de la balance avec la tare + filtre étalon ($p = 1 \text{ digit} = 1 \mu\text{g}$),
- ü u_e l'incertitude d'étalonnage de l'étalon : cette valeur est donnée sur le certificat d'étalonnage ($u_e = 1 \mu\text{g}$),

ü u_t l'incertitude d'étalonnage de l'étalon : cette valeur est donnée sur le certificat d'étalonnage ($u_t = 1 \mu\text{g}$),

ü u_δ l'erreur de justesse.

Pour simplifier les calculs d'incertitude, il a été décidé de ne pas faire de correction de justesse. Par contre, une incertitude due à cette « non correction de la justesse » est évaluée par la formule suivante :

$$u_\delta = \frac{d}{2\sqrt{3}}$$

Avec : u_δ l'incertitude due à la non correction de justesse,

d l'étendue maximale. Elle correspond à l'écart maximal mesuré lors de la détermination de la répétabilité de la balance ($d = 5 \mu\text{g}$).

L'incertitude due à la non correction de justesse vaut donc $1,4 \mu\text{g}$.