



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, du Développement et de l'Aménagement Durables 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 avait été planifié sur 2 ans (2006-2007).

En 2007, malgré toutes les difficultés rencontrées, l'étude sur l'étalonnage du TEOM a avancé de façon significative.

En effet, le principal problème de colmatage mis en évidence lors du couplage du TEOM et du PALAS en 2006 a pu être résolu, puisqu'il est à présent possible de déposer une masse conséquente sur le filtre du TEOM pendant un laps de temps correct, sans que le phénomène de colmatage ne se produise. De ce fait, les essais ont pu être poursuivis.

Pour l'étalonnage du générateur de particules, la procédure a pu être optimisée. Toutefois, les essais montrent que certaines précautions devront être prises pour obtenir un résultat fiable : de plus, un régulateur de débit massique (RDM) adéquat a été commandé, afin de réduire les incertitudes de mesure.

Par ailleurs, comme le TEOM du LNE n'est pas récent, il était susceptible de présenter des faiblesses. Par conséquent, pour pouvoir écarter tout doute, il a été renvoyé chez ECOMESURE pour un contrôle total de ses fonctions et un nettoyage de la balance à oscillation.

Toutefois, après retour du TEOM au LNE, les premiers résultats obtenus lors du couplage entre le PALAS et le TEOM conduisent à des incertitudes de l'ordre de grandeur de celles données par le constructeur (10 %).

Par conséquent, les essais devront être poursuivis en 2008 pour pouvoir finaliser la procédure d'étalonnage du TEOM.

Concernant l'étalonnage du générateur de particules, la procédure devra être réitérée avec le nouveau régulateur de débit massique (RDM).

De plus, la poursuite de cette partie consistera à finaliser les calculs d'incertitudes et à rédiger la procédure d'étalonnage.

Concernant le couplage du PALAS et du TEOM, le mode opératoire devra être optimisé pour pouvoir finaliser la méthode d'étalonnage du TEOM et pour essayer d'améliorer l'incertitude de mesure de 10 % du TEOM.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	1
3. ETAPES DE DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE EN MASSE	2
4. MATERIEL UTILISE.....	3
5. RAPPELS DES PRINCIPALES CONCLUSIONS DE LA 1^{ERE} PARTIE DE L'ETUDE MENEES EN 2006	4
6. DETERMINATION DU PROGRAMME DE L'ETUDE MENEES EN 2007	4
7. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DE LA BALANCE METTLER.....	5
7.1. Réception de la balance Mettler	5
7.2. Détermination des caractéristiques métrologiques	5
8. REALISATION D'ESSAIS PRELIMINAIRES.....	6
8.1. Essais de couplage du Palas avec le TEOM	6
8.2. Vérification des paramètres et essais préliminaires pour l'étalonnage du Palas	14
9. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ETALONNAGE DU PALAS.....	24
9.1. Consolidation de la méthode	24
9.2. Essais suivant la procédure modifiée	28
9.3. Vérification du débit de pompage	31
10. REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE FINALE D'ETALONNAGE DU PALAS.	34
10.1. Schéma du nouveau montage	34
10.2. Rappel de la procédure	34
10.3. Observations	35
10.4. Résultats	35
10.5. Conclusion	37

11. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ETALONNAGE DU TEOM.....	37
11.1. Rappel du schéma du montage	37
11.2. Sélection du filtre de référence et détermination de l'erreur de justesse de la mesure gravimétrique	38
11.3. Tests réalisés après le 2 ^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS en appliquant la procédure définitive	39
11.4. Tests réalisés après le 3 ^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS en appliquant la procédure définitive	42
11.5. Tests effectués après échanges techniques avec Ecomesure	43
12. CONCLUSIONS.....	45
13. PERSPECTIVES.....	46
14. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2007	47

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.

Cet étalonnage présente deux inconvénients majeurs :

- 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).

2. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est donc de développer une méthode d'étalonnage en masse des appareils de mesure des concentrations massiques particulières dans l'air ambiant type 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..

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2007 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).

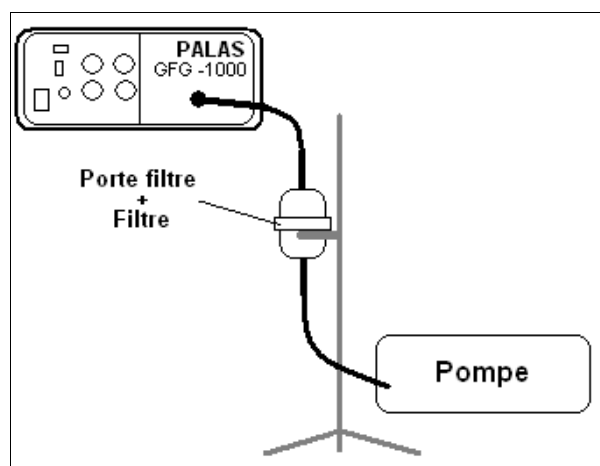


Figure 1 : Schéma du montage de qualification du générateur PALAS

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).

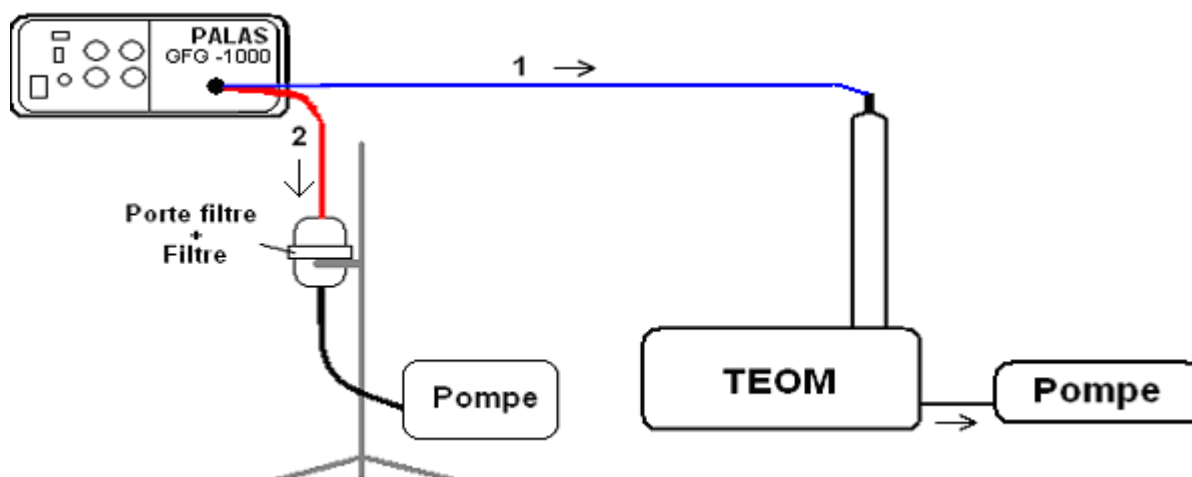


Figure 2 : Couplage du TEOM et du générateur PALAS

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. MATERIEL UTILISE

Le matériel utilisé est représenté sur la figure ci-après.

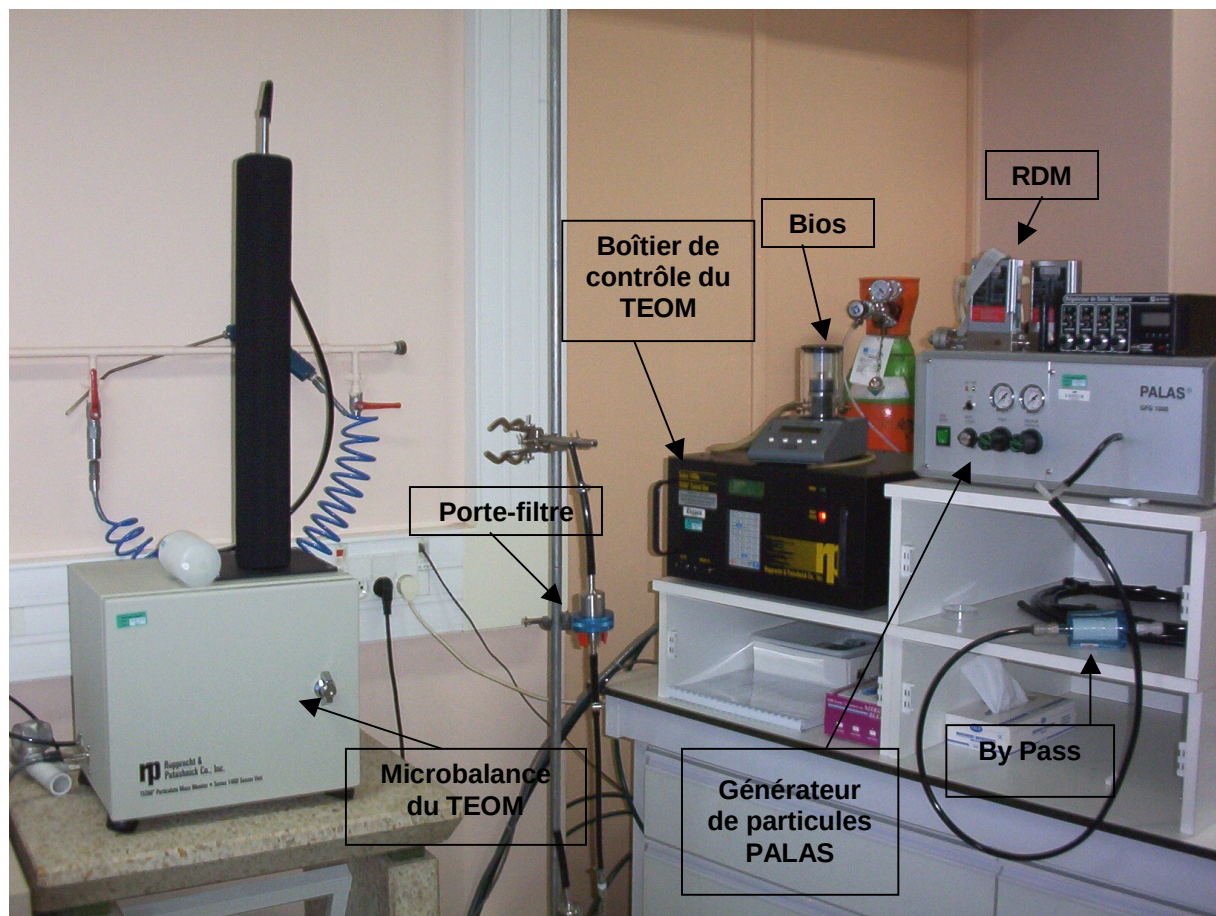


Figure 3 : Matériel utilisé

5. RAPPELS DES PRINCIPALES CONCLUSIONS DE LA 1^{ERE} PARTIE DE L'ETUDE MENEES EN 2006

Les principales conclusions de l'étude menée en 2006 sont les suivantes :

- ü Les essais ont permis de démontrer la répétabilité, la linéarité en fonction du temps et de la fréquence d'étincelles, ainsi que la stabilité dans le temps du générateur de particules GFG – 1000 (PALAS).
- ü Par contre, les essais effectués pour coupler le générateur de particules au TEOM n'ont pas été concluants. En effet, très vite, des difficultés sont apparues, car le TEOM indiquait un colmatage du filtre (ou durée de vie maximum du filtre installé) de 100 % en très peu de temps (5 min à 37 Hz), malgré une masse déposée très faible : environ 70 µg. Or, l'appareil est conçu pour collecter de 3 à 5 mg.

Après différents essais (changement des électrodes, variation de la fréquence, changement de type de filtre) et contacts avec ECOMESURE, une hypothèse a été émise à savoir que la « charge » des particules de graphite était susceptible d'altérer le bon fonctionnement de l'appareil. Par conséquent, pour confirmer ou non cette hypothèse, ECOMESURE a mené une série d'essais avec notre générateur et leur TEOM en mettant en œuvre un neutraliseur et une unité de décharge : toutefois, ces essais n'ont pas permis de résoudre le problème.

Par ailleurs, ECOMESURE a également réalisé des essais en diminuant d'un tiers le débit de pompage du TEOM (1 l/min au lieu des 3 l/min à l'origine) : dans ces conditions, les résultats montrent que le colmatage est moins vite atteint.

Enfin, après s'être renseigné auprès du fabricant du générateur de particules, ECOMESURE a émis une autre hypothèse basée sur l'influence de la granulométrie des particules sur le colmatage. En effet, les très fines particules en forte concentration, diminueraient très fortement la durée d'utilisation du filtre.

Sur la base des essais effectués par ECOMESURE, de nouvelles conditions opératoires ont pu être définies :

- ü Le débit de pompage est abaissé à 1 l/min et le temps d'intégration de l'analyseur est passé de 600 à 6 s.
- ü La fréquence du PALAS est ajustée de façon à être proche de son maximum pour pouvoir générer les plus grosses particules possibles.

La méthode ainsi adaptée, les essais ont pu reprendre mi-janvier 2007, après avoir récupéré le matériel.

6. DETERMINATION DU PROGRAMME DE L'ETUDE MENEES EN 2007

Les différentes étapes de l'étude menée en 2007 sont résumées ci-après :

- ü Détermination des caractéristiques métrologiques de la balance de précision (au µg) réceptionnée en 2006 ;
- ü Mise au point de la méthode d'étalonnage du générateur de particules (PALAS) par pesée d'un filtre extérieur sur la balance de précision (au µg) ;
- ü Mise au point de la méthode d'étalonnage du TEOM par le générateur de particules GFG-1000 étalonné.

Dans cette étude, il est important de préciser que les contraintes des AASQA ont été prises en compte, à savoir, réduire au maximum le matériel à transporter (gaz vecteur : argon) ainsi que la durée totale de la manipulation.

7. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DE LA BALANCE METTLER

7.1. RECEPTION DE LA BALANCE METTLER

Différents types de balances de précision (au μg) avaient été testés en 2006.

La balance sélectionnée après comparaison des résultats est une balance Toledo XP-56 de marque METTLER, ayant une résolution au μg et une portée de 52 g. Elle est représentée sur la figure ci-après.



Figure 4 : Balance XP-56 (METTLER)

Réceptionnée mi-septembre 2006, sa mise en place effective n'a pu être réalisée qu'en décembre 2006.

Elle a été placée sur un marbre et vérifiée par un technicien de la société METTLER. Les résultats des tests préliminaires étant conformes aux spécifications du constructeur, la balance a pu être déclarée conforme.

7.2. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES

Les essais ont consisté à déterminer la répétabilité et la reproductibilité dans le temps de la réponse de la balance.

Le mode opératoire suivi est décrit ci-après :

- ü Avant chaque série de pesées, un calibrage interne de la balance est effectué.
- ü Les masses étalons sont pesées 10 fois consécutivement.
- ü Entre chaque pesée, le zéro est vérifié pour que les mesures soient indépendantes.

Cette procédure est effectuée avec 3 masses différentes (1, 2 et 5 mg) et répétée 2 fois sur des jours distincts.

Les masses étalons ont été étalonnées au plus haut niveau métrologique possible (incertitude d'étalonnage la plus faible) et la norme NF ISO 5725-2 a été utilisée pour calculer les deux composantes d'incertitudes.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Référence de la masse étalon	MAS 0035	MAS 0036	MAS 0037
Valeur d'étalonnage (en mg)	1,0000	2,0000	4,9993
Incertitude d'étalonnage (en mg)	0,0010	0,0010	0,0010
Moyenne globale des mesures indiquées par la balance (en mg)	1,0001	1,9995	4,9991
Répétabilité = s_r (en mg)	0,0016	0,0013	0,0013
Reproductibilité = s_R (en mg)	0,0018	0,0013	0,0013
Reproductibilité = s_R (en %)	0,18	0,07	0,03

Tableau 1 : Répétabilité et reproductibilité de la balance XP-56 (METTLER)

Les valeurs d'étalonnage et les moyennes des pesées indiquées par la balance ne sont pas significativement différentes : par conséquent, ceci permet de conclure que la balance fournit des valeurs justes.

De plus, les mesures conduisent à des répétabilités et des reproductibilités voisines et faibles (de l'ordre de la résolution de la balance).

8. REALISATION D'ESSAIS PRELIMINAIRES

Après retour du générateur de particules au LNE, un certain nombre d'essais préliminaires ont été effectués avant de finaliser les procédures d'étalonnage

8.1. ESSAIS DE COUPLAGE DU PALAS AVEC LE TEOM

Dans un premier temps, les essais de couplage entre le PALAS et le TEOM ont été repris.

En effet, avant d'envisager la finalisation des méthodes d'étalonnage développées en 2006, il était nécessaire de s'assurer que le problème de colmatage avait bien été résolu.

De plus, pour éviter aux réseaux des manipulations trop lourdes de bouteilles de gaz, il avait été établi de n'utiliser que de l'argon pour la génération.

Il se posait donc la question de savoir si les modifications suggérées par ECOMESURE suffisaient pour pouvoir travailler dans ces conditions et dans une plage satisfaisante de temps et de masse déposée, sans qu'il y ait colmatage.

8.1.1 Schéma du montage

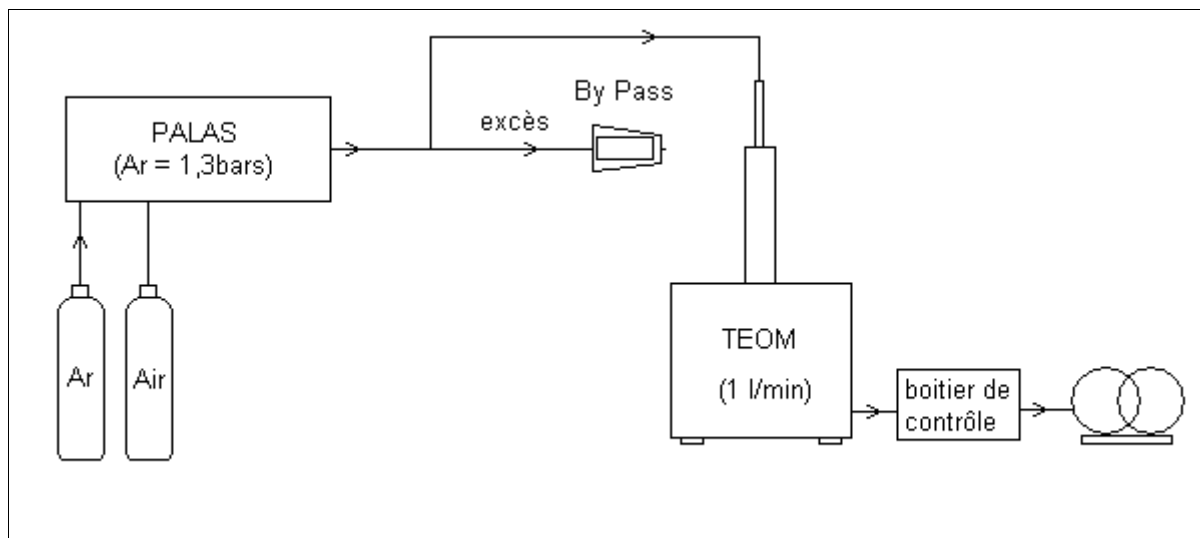


Figure 5 : Schéma préliminaire de montage du couplage PALAS / TEOM

8.1.2 1^{ers} essais de couplage

Pour ces essais préliminaires rapides, le protocole de pesée type BORDA (cf. paragraphe 8.2.2.) n'a pas été utilisé, car le but était de résoudre le problème de colmatage.

La pression en argon est réglée à 1,3 bar sur le PALAS. La génération de particules est mise en stabilisation pendant le temps de chauffe du TEOM, le flux gazeux étant envoyé sur un filtre de collecte en attendant d'être utilisé.

Le filtre du TEOM est pesé sur la balance de précision METTLER, puis installé sur l'élément oscillant du TEOM. L'initialisation de l'appareil se fait à l'air ambiant, après avoir vérifié que le débit est bien de 1 l/min et le temps d'intégration de 6 s.

Au moment du branchement de la génération des particules sur la canne du TEOM, le chronomètre est enclenché. De même, l'arrêt du chronomètre se fait simultanément à la déconnexion du tuyau. La masse totale est relevée sur le boîtier de commande du TEOM (MT).

Le filtre du TEOM est ensuite sorti et repesé sur la balance de précision METTLER. La masse de particules déposée sur le filtre du TEOM est déterminée par différence (Md).

	16 février 2007			19 février 2007		
Strom	990	990	990	990	990	990
Fréquence en Hz	297	297	297	297	297	297
? temps en min (95% colmatage)	27:33	22:43	22:11	24:53	22:57	24:04
Masse de particules lue sur TEOM (MT en µg à 95% colmatage)	757	710	717	794	740	806
Masse de particules par différence de pesées (Md en µg)	626,3	505,8	476,5	547,7	512,3	533
Ecart de masse absolu (en µg)	130,7	204,2	240,5	246,3	227,7	273
Ecart de masse relatif (en %)	20,9	40,4	50,5	45,0	44,4	51,2

Tableau 2 : Résultats des 1^{ers} essais préliminaires de couplage TEOM/PALAS

Attention : Les valeurs surlignées en bleu, ne correspondent pas à des données relevées à 95% de colmatage, mais à 100%.

Résultats obtenus :

- ü Ces premiers résultats ne sont pas homogènes entre eux et montrent un écart notable entre la masse déposée sur le filtre (M_d) et la valeur mesurée par l'analyseur (MT).
- ü De plus, le pourtour en téflon du filtre est noirci par endroits ainsi que les parties métalliques autour de l'élément oscillant. Ceci laisserait supposer la présence de fuites, pouvant expliquer le fait que la masse déposée sur le filtre soit très inférieure à la valeur mesurée par le TEOM.
- ü Les conditions opératoires du PALAS ont été optimisées pour que la concentration massique en particules soit très importante. Malgré cela, les pesées ne dépassent pas 600 µg. En abaissant la fréquence, la durée d'échantillonnage devrait être plus longue et la masse prélevée peut-être plus importante.
- ü Les fluctuations proviennent peut-être du fait que l'on frôle la limite d'utilisation (cf. 100 % de colmatage). Pour les essais suivants, l'arrêt des essais sera ramené à 90 % de colmatage.

8.1.3 2^{èmes} essais de couplage

La même procédure que celle mise en œuvre dans le premier cas est suivie. Seule la durée de la collecte change, pour pouvoir diminuer le pourcentage de colmatage.

Ce test est effectué à trois fréquences d'étincelles différentes.

	1 ^{er} essai			2 ^{ème} essai		
Strom	990	800	500	990	800	500
Fréquence en Hz	297	240	150	297	240	150
? temps en min (90% colmatage)	00:24:13	00:29:22	00:42:00	00:23:49	00:27:30	00:45:30
Masse de particules lue sur TEOM (MT en µg à 90% colmatage)	753	857	816	827	790	888
Masse de particules par différence de pesées (Md en µg)	534,7	528,6	495,3	544,3	498,7	528,7
Ecart de masse absolu (en µg)	218,3	328,4	320,7	282,7	291,3	359,3
Ecart de masse relatif (en %)	40,8	62,1	64,7	51,9	58,4	68,0

Tableau 3 : Résultats des 2^{èmes} essais préliminaires de couplage TEOM/PALAS

Le graphe suivant représente tous les résultats des essais effectués à 297 Hz.

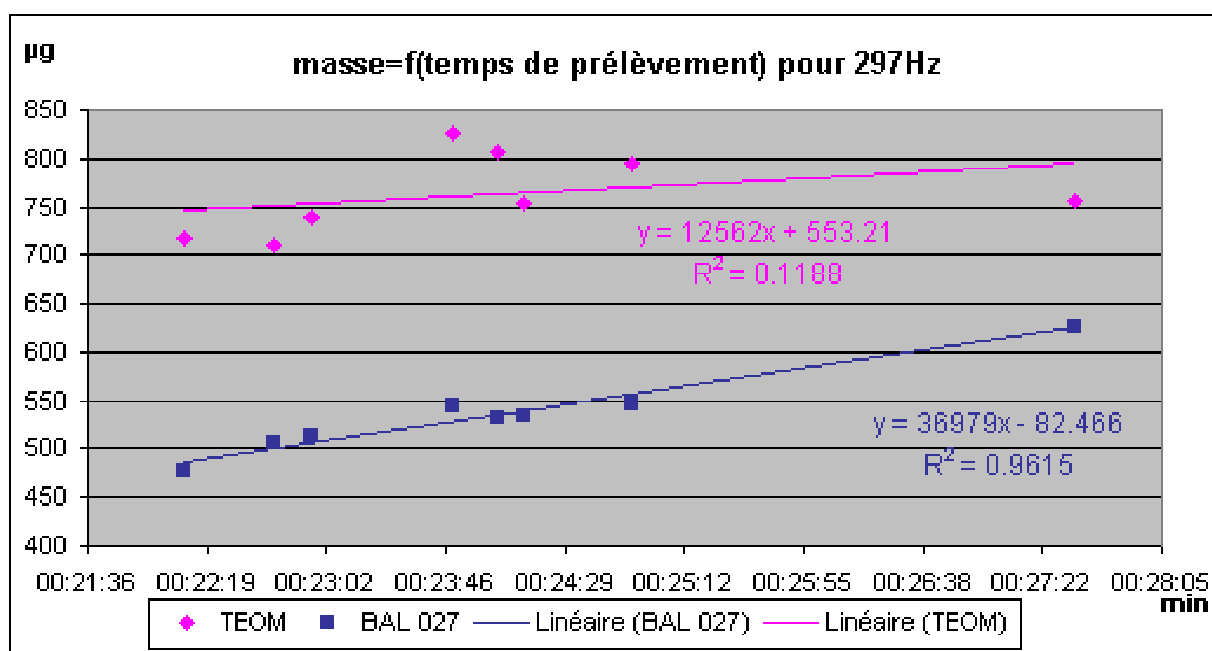


Figure 6 : Représentation des essais de couplage PALAS / TEOM à 297 Hz

Résultats obtenus :

- ü Les mesures effectuées avec la balance de précision METTLER sont plus linéaires en fonction du temps que celles réalisées avec le TEOM.
- ü Le fait de diviser par deux la fréquence a permis de doubler pratiquement le temps de prélèvement. Par contre, contrairement à l'hypothèse émise au paragraphe 8.1.2., ce changement n'a pas conduit à une augmentation de la masse totale qui varie peu (environ 500 µg).
- ü Par ailleurs, le diamètre des particules est fonction de la fréquence : en effet, plus la fréquence augmente, plus les particules sont fines. Toutefois, le colmatage ne semble pas être lié à la taille des particules (donc aux fréquences du générateur de particules).

Au vu de ces résultats, une autre solution est envisagée, à savoir, la mesure de la masse totale en faisant varier le temps de prélèvement et ce, à une fréquence donnée.

8.1.4 3^{èmes} essais de couplage

Les essais consistent à faire les mêmes relevés, non pas au bout de 90 % de colmatage, mais à des temps chronométrés, de 5-10-15 et 20 min pour une fréquence de 297 Hz.

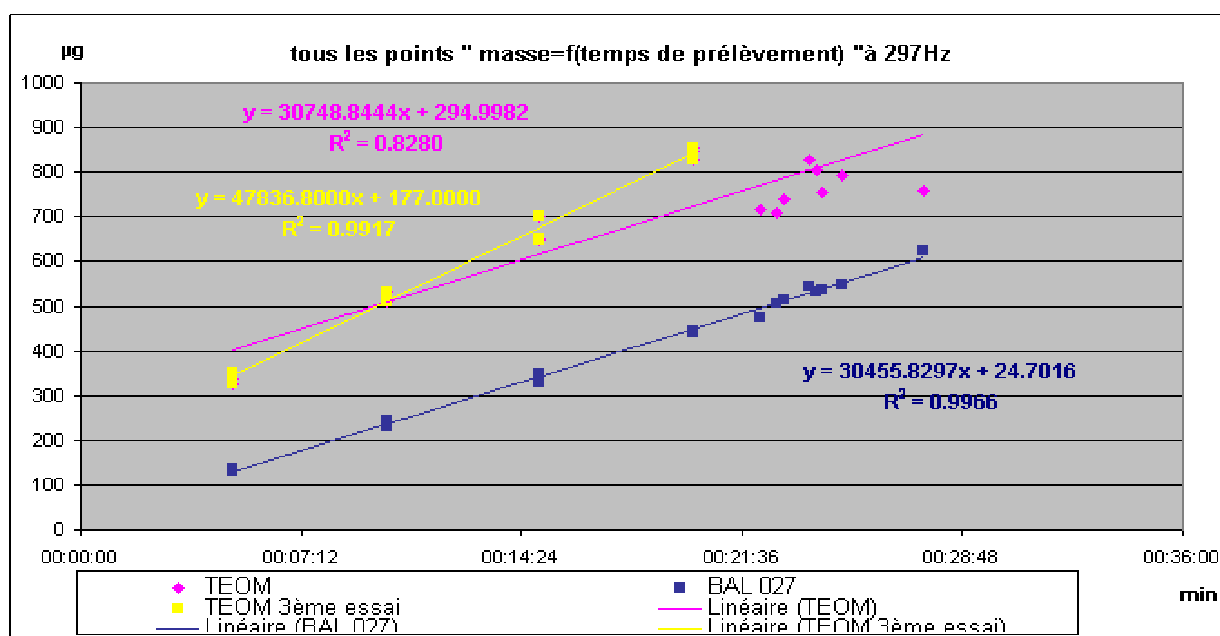


Figure 7 : Représentation des essais de couplage PALAS / TEOM à 297 Hz (tous les points obtenus à 297 Hz (courbes bleue et violette) ainsi que ceux obtenus lors des 3^{èmes} essais de couplage (courbe jaune))

Résultats obtenus :

- ü Les résultats montrent que :
 - o les masses de particules obtenues par pesées des filtres sur la balance METTLER sont linéaires en fonction du temps, quelque soit le comportement du TEOM;
 - o une meilleure linéarité des mesures effectuées avec le TEOM est obtenue en fonction du temps (courbe jaune) que dans les cas précédents.
- ü Les résultats confirment le fait que la masse déposée est proportionnelle au temps de génération.
- ü Toutefois, il est observé un phénomène récurrent à tous ces essais : en effet, l'évolution de la masse totale lue sur le TEOM n'est pas linéaire en fonction du temps, ce qui était pourtant le cas dans les résultats de tests effectués par ECOMESURE. Ce point a donc été approfondi dans le paragraphe suivant.

8.1.5 Evolution de la masse totale lue sur le TEOM

La principale différence entre le travail effectué par ECOMESURE et la méthode employée par le LNE est axée sur la nature du gaz utilisé pour la génération des particules (gaz vecteur).

En effet, la procédure actuelle mise en œuvre par le LNE n'utilise que de l'argon et non un mélange argon+air comme c'était le cas dans les essais effectués par ECOMESURE.

Il faut donc comparer la lecture de la masse totale lue sur le TEOM dans les deux cas.

Toutefois, d'autres écarts entre les 2 procédures sont à prendre en compte : la concentration et le temps de collecte sont différents, même si la fréquence est identique.

De plus, ECOMESURE réalisait l'initialisation du TEOM sur le débit gazeux sortant du générateur avant d'enclencher l'étincelle, alors que le LNE effectuait l'initialisation du TEOM sur l'air ambiant.

Enfin, ECOMESURE ne laissait pas la génération de particules se stabiliser avant injection, alors que le LNE injectait des particules dont la concentration était déjà stabilisée.

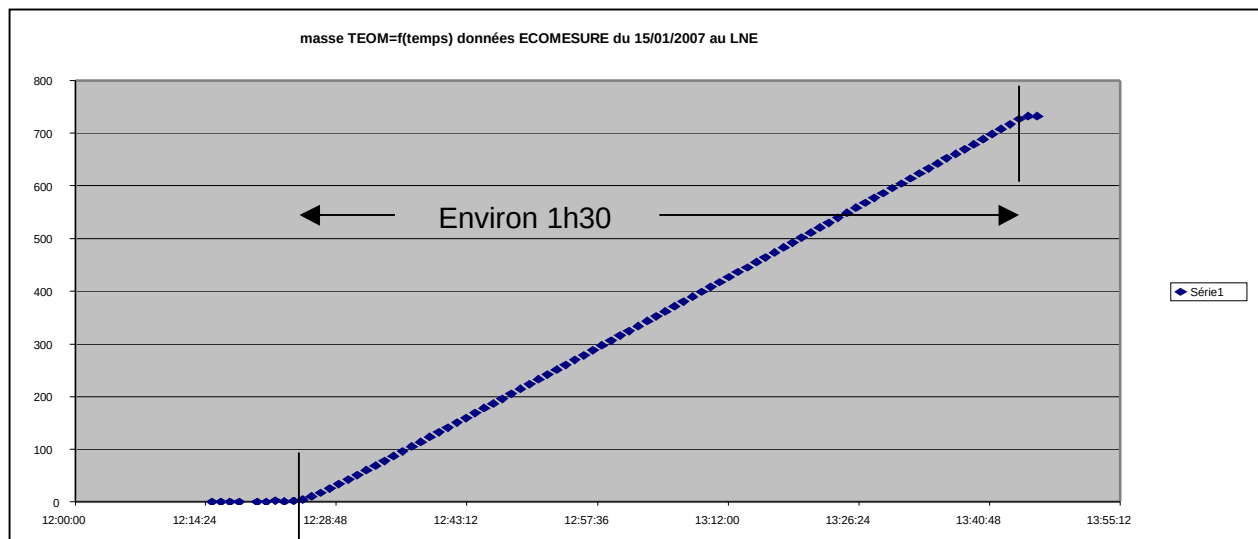


Figure 8 : Evolution de la masse totale lue sur le TEOM dans le cas des essais effectués par ECOMESURE (Air + Argon)

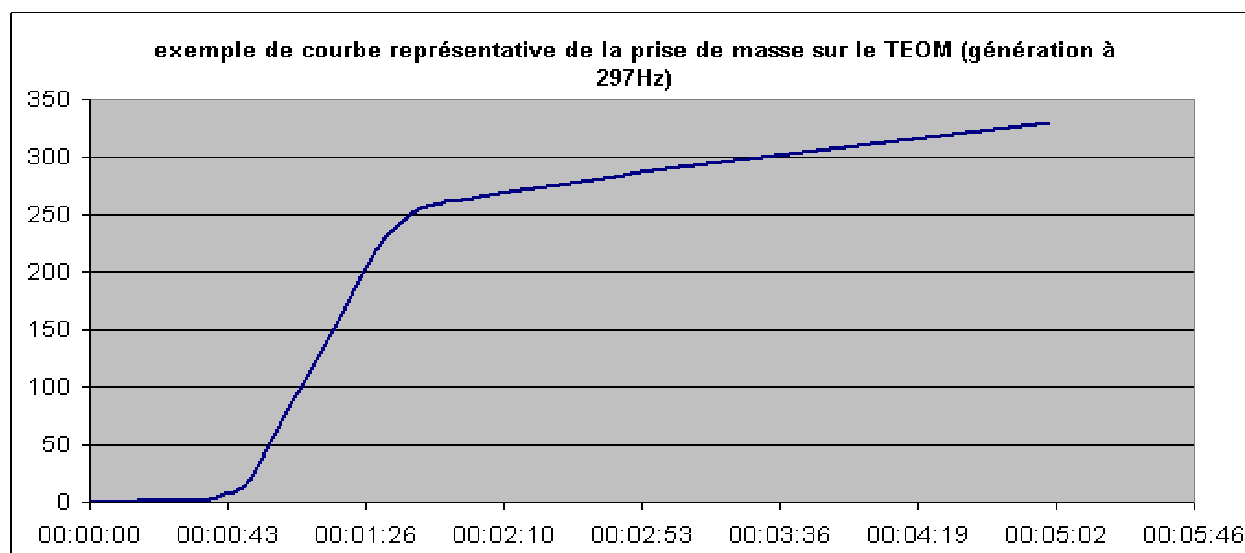


Figure 9 : Evolution de la masse totale lue sur le TEOM dans le cas des essais effectués par le LNE (Argon)

Résultats obtenus :

- ü Le premier tracé obtenu par ECOMESURE est moins précis que celui obtenu dans le second cas par le LNE, car un relevé seulement toutes les minutes est effectué.
- ü Le premier tracé obtenu par ECOMESURE présente une progression linéaire même dans les premiers temps, alors que le deuxième présente une brusque montée puis une hausse régulière.

L'écart de comportement a impliqué des essais supplémentaires en utilisant différents mélanges gazeux, mais cette fois-ci sans génération de particules, afin de voir l'impact de la nature du gaz sur le zéro.

Ceci a donc impliqué une modification de la procédure de la façon suivante :

- ü Stabiliser le système à l'air ambiant ;
- ü Brancher le tuyau provenant du PALAS où les débits auront été réglés, sur la canne de prélèvement du TEOM ;
- ü Débrancher le tuyau provenant du PALAS au bout de 5 minutes ;
- ü Continuer de relever les valeurs un certain temps.

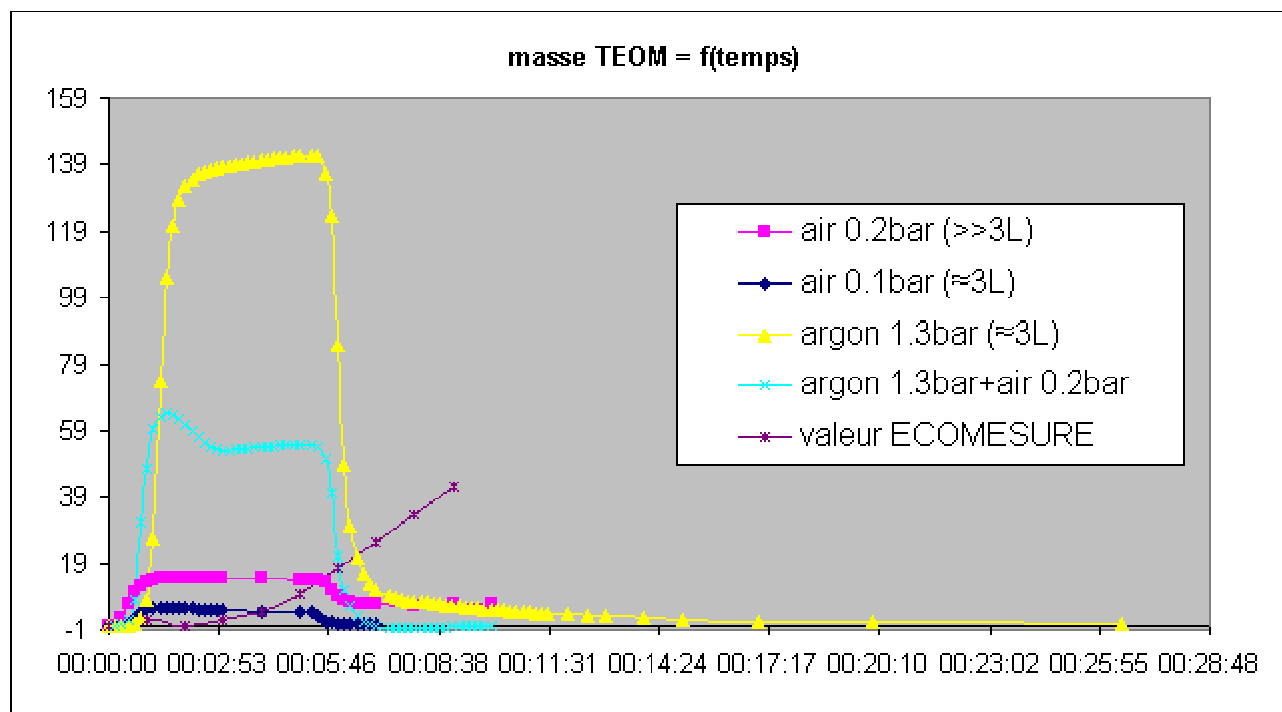


Figure 10 : Influence de la nature du gaz sur le zéro du TEOM

Voici les observations qui ont été faites au cours de l'expérience :

- ü Sur les 4 essais, le colmatage était à l'origine de 5 % et est tombé à 0 % au moment du branchement du tuyau. Il redevient égal à 5 % lorsque le tuyau est débranché.
- ü Dans le cas de l'argon seul, la hausse de la masse est la plus importante. Elle semble s'atténuer avec l'ajout d'un autre gaz. Cependant, l'argon doit être suffisamment dilué pour pouvoir voir une diminution significative de la masse relevée sur le TEOM.
- ü Pour les 2 tests avec l'air à 0,2 bar, le débit est très largement en excès. De ce fait, la température "air" du TEOM est déstabilisée. Au moment de la connexion du tuyau du générateur, elle chute légèrement. La régulation dure environ 1 min. Par contre, lorsque le tuyau est débranché, elle augmente d'environ 2°C et met alors plus longtemps à revenir à sa consigne, soit plus de 4 min.
- ü De plus, pour un même mélange gazeux, la différence de débit implique une différence de pression, qui peut être à l'origine de l'écart de hauteur entre les deux courbes. Toutefois, cela n'explique pas pourquoi la masse totale ne retombe pas à 0 µg dans le cas d'un débit élevé.
- ü L'essai avec le mélange des deux gaz, conjugue deux phénomènes : une forte hausse de la masse due à l'argon seul et la régulation de température due au fort débit. Toutefois, l'analyseur revient rapidement à 0 µg après le débranchement du tuyau. La courbe présente donc une particularité dans sa forme.
- ü Dans tous les cas, on peut noter une certaine inertie à chaque changement d'état du système.

Ces essais montrent donc que l'initialisation du TEOM ne peut être faite autrement qu'avec le même gaz vecteur.

La méthode sera donc modifiée dans ce sens.

- ü Initialisation (mise à zéro) du TEOM en faisant circuler le gaz vecteur (ARGON) ;
- ü Enclenchement de la génération de particules.

Si une stabilisation de la concentration devait avoir lieu, elle devrait être antérieure au couplage des appareils.

8.2. VERIFICATION DES PARAMETRES ET ESSAIS PRELIMINAIRES POUR L'ETALONNAGE DU PALAS

8.2.1. Objectifs

1. Etant donné que le générateur de particules PALAS revenait de chez ECOMESURE, il convenait de faire une vérification de son bon fonctionnement.
 - Contrôler que la génération ait bien les mêmes incertitudes de répétabilité et de reproductibilité qu'avant son départ chez ECOMESURE ;
 - Contrôler qu'à 1 l/min, les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité soient les mêmes qu'à 3 l/min.
2. Il faut prendre en compte également, les différentes observations qui découlent des essais préliminaires de couplage menés au paragraphe 8.1:
 - Vérifier l'impact de la stabilisation préalable de la concentration sur la répétabilité des mesures ;
 - Commencer le décompte du temps à l'allumage de l'étincelle.
3. Pour répondre à différents impératifs à la fois, il est décidé de vérifier la stabilité de la génération aux trois fréquences suivantes :
 - 70 Hz pour confirmer le bon fonctionnement du PALAS après son retour de chez ECOMESURE ;
 - 297 Hz qui sera la consigne de travail pour le couplage avec le TEOM ;
 - 150 Hz pour garantir de nouveau sa linéarité.
4. Le protocole de pesée a été établi suivant les recommandations de la division « Métrologie mécanique » du LNE, compétent en la matière. Il suit le schéma « BORDA », à savoir une double pesée du filtre de collecte des particules encadrée par celle d'un filtre reconnu comme référence, la masse déposée étant la différence entre les mesures faites avant et après dépôt des particules.
Ce protocole nécessite de disposer d'un filtre de référence.

8.2.2. Protocole d'étalonnage du PALAS

L'étalonnage du générateur de particules PALAS est effectué en mettant en œuvre la méthode gravimétrique qui conduit à impacter les particules générées par le générateur de particules PALAS sur un filtre placé dans un porte-filtre et à peser ce filtre sur une balance de précision (cf. figure ci-après).

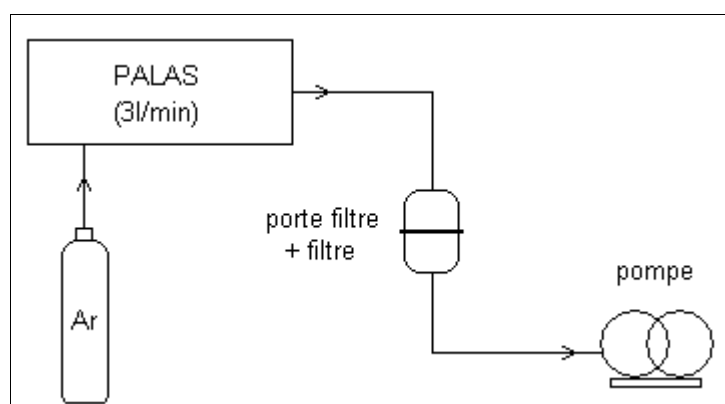


Figure 11 : Schéma du système d'étalonnage du générateur de particules PALAS

- a) Le protocole de pesée établi (BORDA) est le suivant :
- Conditionner les filtres à 21°C et 50 % d'humidité pendant 24h dans des boîtes de pétri en verre (laboratoire régulé en température et hygrométrie) ;
 - Peser dans cet ordre, avant et après dépôt : Filtre de référence (T1) - Filtre (F1) - Filtre (F2) - Filtre de référence (T2)
 - Calculer l'écart « vierge » $X_v = (F1-T1-T2+F2)/2$ et l'écart « chargé » $X_c = (F1'-T1'-T2'+F2')/2$
 - Calculer la masse déposée : $M_d = X_c - X_v$
 - Calculer les écart-types de répétabilité et de reproductibilité en utilisant la norme internationale NF ISO 5725-1 et 2.
- b) La méthode d'essai comporte plusieurs étapes :
- Pesée du filtre selon le protocole ;
 - Débit d'argon fixé à 1,3 l/min (soit 0,9 bar : limite minimale de fonctionnement du PALAS) ;
 - Réalisation de 5 dépôts consécutifs de 15 minutes ;
 - Essais répétés sur 5 jours et pour différentes fréquences.
- c) Les résultats effectués en 2006 à la fréquence de 70 Hz ont servi de points de repère. Ils conduisaient aux valeurs suivantes pour des dépôts effectués sur une durée de prélèvement de 15 minutes :
- M_d moyenne = 0,3678 mg - s_r = 0,0012 mg - s_R = 0,0031 mg (en relatif 0,85 %)

8.2.3. Réalisation d'essais préliminaires

- a) Sélection du filtre de référence et détermination de l'erreur de justesse de la mesure gravimétrique
- ü Pour ce faire, tous les échantillons sont choisis dans le même lot que celui utilisé ultérieurement pour la mise au point de l'étalonnage du PALAS. Un filtre est prélevé dans 5 boîtes différentes.
 - Avant chaque série de pesées, un calibrage interne de la balance de précision METTLER est effectué ;
 - Les filtres sont pesés 10 fois consécutivement ;
 - Entre chaque pesée, le zéro est vérifié pour que les mesures soient indépendantes.

Cette procédure est effectuée avec les 5 échantillons et sur 5 jours différents.

La norme internationale NF ISO 5725-2 est utilisée pour calculer les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité.

Tous les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

Filtre	A	B	C	D	E
Moyenne globale (en mg)	86,6010	87,3293	85,6918	88,3534	85,8096
Répétabilité = s_r (en mg)	0,0023	0,0017	0,0024	0,0021	0,0020
Reproductibilité = s_R (en mg)	0,0035	0,0019	0,0066	0,0028	0,0020

Tableau 4 : Choix du filtre de référence pour le PALAS

Le filtre de référence est celui sélectionné en jaune, car c'est celui qui présente les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité les plus faibles. C'est ce même filtre de référence qui servira tout au long de l'étude.

- ü Les trois masses étalons MAS 0035, MAS 0036 et MAS 0037, ainsi que le filtre de référence choisi ont été ensuite utilisés pour évaluer l'erreur de justesse sur la masse déposée.

Comme la masse de particules provient d'une différence entre un filtre vierge et un filtre chargé, le concept a été retranscrit dans cet essai, en considérant que la masse étalon simulait la masse déposée.

La procédure établie est la suivante :

- Avant chaque série de pesées, un calibrage interne de la balance de précision METTLER est effectué ;
- Peser le filtre de référence seul, puis adjoint d'une masse étalon ;
- Calculer ensuite la différence et l'écart avec la masse vraie donnée dans le certificat d'étalonnage des masses étalons.

Ces essais sont effectués sur 5 jours différents.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après.

	Filtre de référence externe		
	MAS 0035	MAS 0036	MAS 0037
Ecart 1	0,0013	-0,0005	-0,0009
Ecart 2	-0,0002	-0,0005	-0,0004
Ecart 3	0,0018	0,0005	0,0006
Ecart 4	-0,0002	0,0000	-0,0004
Ecart 5	-0,0002	0,0005	-0,0009
Moyenne	0,0005	0,0000	-0,0004
Ecart-type	0,0010	0,0005	0,0006

Tableau 5 : Justesse de la mesure gravimétrique pour le PALAS (en mg)

Ces résultats sont homogènes et de l'ordre de la résolution de la balance de précision METTLER.

- b) La première vérification porte sur la nécessité de stabiliser ou non la concentration de l'aérosol, avant de l'envoyer sur le porte-filtre, et, dans le même temps, de confirmer si l'emploi de la pompe est utile, puisque le générateur est réglé en pression.

Par conséquent, les filtres sont pesés successivement selon le protocole BORDA avant et après tous les dépôts, sur la balance de précision METTLER.

Le tableau regroupe les écarts-types sur 5 mesures.

Fréquence (en Hz)	70	150	297
Génération stabilisée 1h avant branchement du tuyau - sans pompe	0,0646	0,0077	0,0098
Pas de stabilisation initiale de la génération - sans pompe	0,0457	0,0099	0,0128
Pas de stabilisation initiale de la génération - avec pompe	0,1316	0,0160	-

Tableau 6 : Essais préliminaires sur la stabilisation de la concentration de l'aérosol et sur l'utilisation d'une pompe (écarts-types en mg)

Résultats obtenus :

- ü Les résultats ne sont pas concluants, car les trois écart-types restent très éloignés des valeurs obtenues lors de l'étude 2006.
 - ü Il semble toutefois que la stabilisation ne soit pas nécessaire.
 - ü De plus, la pompe externe semble insuffisante. Il faut donc utiliser celle du TEOM. Mais, sa forte puissance de dépression implique la mise en œuvre d'une régulation de débit.
- c) Pour avoir un système de prélèvement indépendant, l'essai suivant implique la mise en œuvre d'un **R**égulateur de **D**ébit **M**assique (Air Liquide), préalablement réglé.

Schéma du montage :

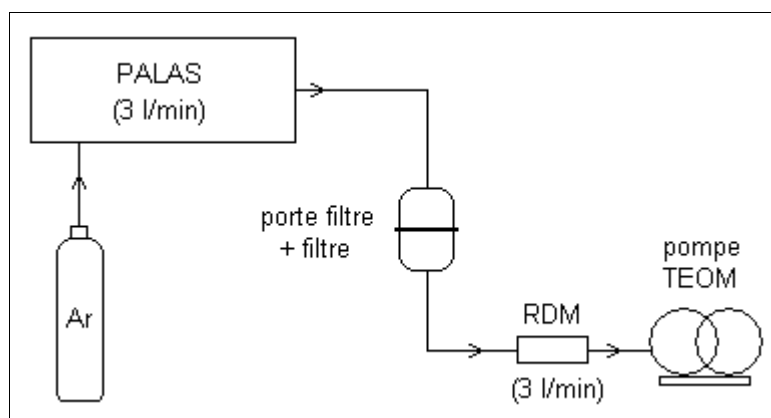


Figure 12 : Schéma du système d'étalonnage du générateur de particules PALAS en utilisant la pompe du TEOM et un RDM

L'essai consiste à générer des particules sur le filtre externe pour différentes valeurs de fréquence.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

70Hz		150Hz		297Hz	
réf filtre	Md en mg	réf filtre	Md en mg	réf filtre	Md en mg
70/1	0,4090	150/1	0,7365	297/1	1,2455
70/1bis	0,3885	150/2	0,7410	297/2	1,2780
70/2	0,3890	150/3	0,7325	297/3	1,2860
70/3	0,3755	150/4	0,7415	297/4	1,2515
70/4	0,3830	150/5	0,7350	297/5	1,2740
70/5	0,3795	Ecart-type (en mg)	0,0039	297/5bis	1,2590
Ecart-type (en mg)	0,0118	Moyenne (en mg)	0,7373	Ecart-type (en mg)	0,0160
Moyenne (en mg)	0,3874	Ecart-type relatif (en %)	0,5	Moyenne (en mg)	1,2657
Ecart-type relatif (en %)	3,0			Ecart-type relatif (en %)	1,3

Tableau 7 : Essais préliminaires sur l'étalonnage du PALAS avec la pompe du TEOM et un RDM

Résultats obtenus :

- ü Il y a de nouveau de gros écarts entre les valeurs obtenues dans la présente étude et celles obtenues lors de l'étude réalisée en 2006.
- ü Toutefois, dans cet essai, contrairement à l'étude de 2006 où chaque filtre était pesé sitôt sorti du porte-filtre, tous les filtres vierges ont été pesés en même temps sur la balance de précision METTLER (idem pour les filtres chargés).

Par conséquent, le lendemain, une partie des filtres est repesée, pour contrôler si le temps d'attente pouvait avoir une influence sur la mesure finale.

70Hz			
réf filtre	Md en mg	Md' en mg	Md'-Md en mg
70/1bis	0,3885	0,3965	0,0080
70/2	0,3890	0,3980	0,0090
70/3	0,3755	0,3805	0,0050
70/4	0,3830	0,3905	0,0075
70/5	0,3795	0,3895	0,0100

Tableau 8 : Influence du temps d'attente sur les pesées

Résultats obtenus :

- ü Un accroissement de la masse compris entre 1,3 et 2,6 % est observé pour chacun des filtres.
 - ü On peut supposer que cette augmentation est due à une adsorption de l'humidité ambiante par les particules de carbone.
 - ü Par conséquent, il est préférable de ne pas attendre pour peser les filtres chargés, mais plutôt de les peser sitôt sortis du porte-filtre.
- d) Les observations faites auparavant ont fait l'objet d'essais complémentaires. En effet, pour démontrer de façon claire cet effet, un dépôt de particules a été pesé plusieurs fois au cours du temps.

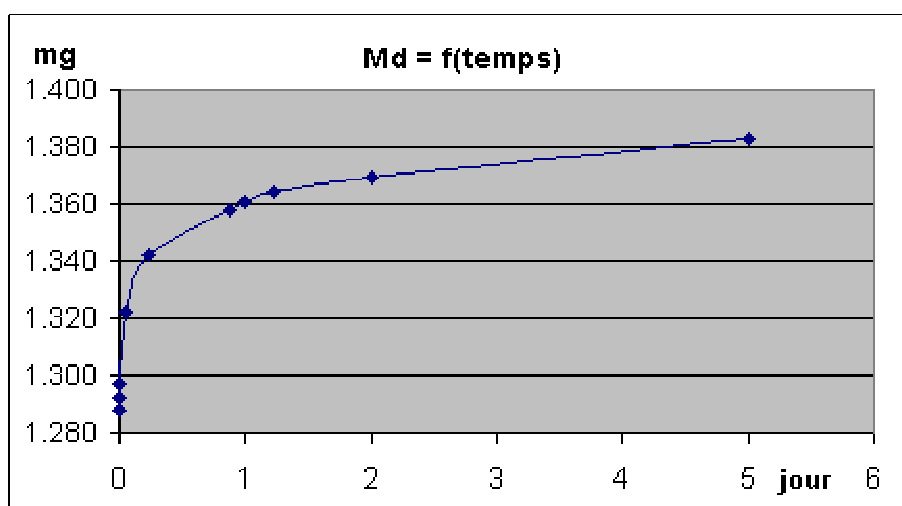


Figure 13 : Evolution de la masse d'un filtre chargé en particules au cours du temps

Résultats obtenus :

- ü La prise de poids du filtre chargé de particules est significative surtout dans la première heure.
- ü La masse du filtre chargé de particules ne semble pas se stabiliser au cours du temps, même au bout de 5 jours.

- e) D'autres essais ont été effectués pour s'assurer que le balayage du filtre par un gaz sec après son installation sur le porte-filtre, n'avait pas d'incidence sur la pesée.

Soit deux filtres vierges pesés au temps T_0 , puis placés sous un débit, l'un d'argon, l'autre de mélange air-argon, pendant $\frac{1}{4}$ heure. Après essai, les 2 filtres sont de nouveau repesés à différents temps T_i .

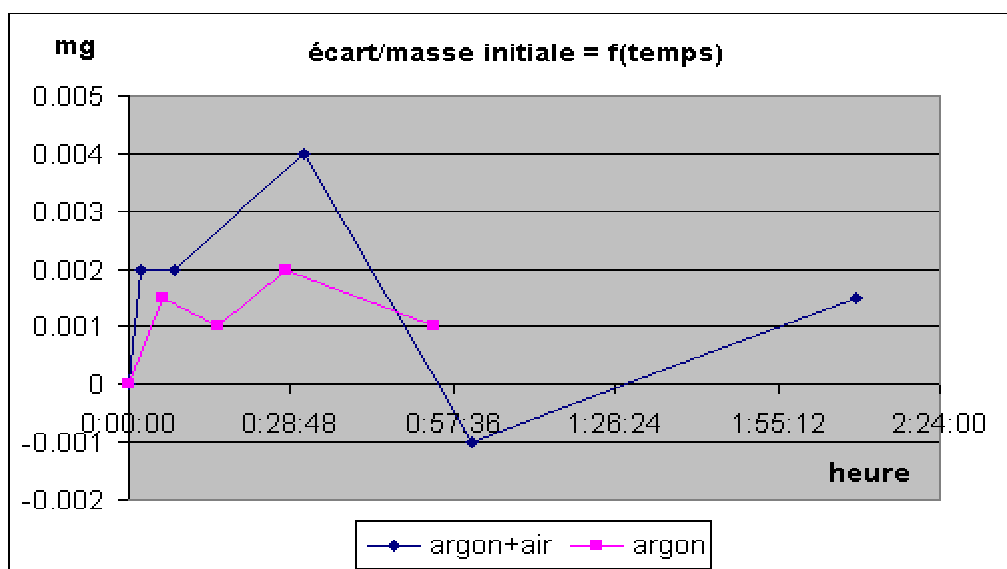


Figure 14 : Influence du balayage du filtre par un gaz sec après son installation sur le porte-filtre, sur la pesée

Résultats obtenus :

- ü La forme de la courbe n'indique pas de tendance particulière : en effet, une pente négative aurait souligné une perte de matière, ce qui n'est pas le cas ici.
 - ü Au cours de l'évaluation du filtre de référence, certains échantillons présentaient une reproductibilité aussi importante.
- f) Ces vérifications étant faites, les essais concernant l'évaluation de la répétabilité et de la reproductibilité du générateur de particules PALAS ont pu être poursuivis, en suivant la procédure ci-dessous :
- ü Tous les filtres sont conditionnés la veille dans les boîtes de pétri.
 - ü Au matin, le générateur, le RDM et la pompe sont allumés.
 - ü La pression du gaz et la fréquence sont ajustées aux valeurs désirées.
 - ü Le circuit reste le même. Il est rincé avec le gaz sans particules, le temps du calibrage interne de la balance de précision METTLER.
 - ü Le porte-filtre est nettoyé avec un chiffon blanc (détection plus aisée du carbone).
 - ü L'essai est lancé : pesée selon le protocole, installation du filtre, enclenchement de la génération durant 15 minutes, arrêt de la génération et pesée immédiate du filtre.
 - ü Ceci 5 fois, avant changement de la fréquence (70, 150 et 297 Hz).

Cette procédure est ensuite effectuée sur 3 jours.

La première série de mesures (J_0) s'effectue sans trop problèmes, conduisant à un écart-type relatif acceptable.

Pour la deuxième série de mesures (J_1), le phénomène ne se répète pas. Pour avoir 5 valeurs qui ne soient pas trop éloignées, il a été nécessaire de réaliser un tri sur une dizaine de données (attendre une certaine stabilité des Md et écarter les pesées aberrantes), ce qui a impliqué que les trois fréquences ne puissent pas être traitées le même jour.

Les essais se sont donc poursuivis dans ces conditions.

Toutefois, il est ensuite survenu un nouveau problème, à savoir une chute des pesées au cours du temps qui devenait très importante à 297 Hz. En effet, la perte de masse atteignait 100 µg.

Les électrodes n'ayant jamais été changées, il a été décidé de les remplacer. Pourtant, lors de leur changement, il s'est avéré qu'elles n'étaient pas usées.

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau ci-après.

Strom	234			500			990	
Fréquence Hz	70	70	70	150	150	150	297	297
Md1 en mg	0,386	0,380	0,368	0,713	0,709	0,638	1,171	1,109
Md2 en mg	0,387	0,379	0,373	0,711	0,705	0,645	1,159	1,049
Md3 en mg	0,386	0,376	0,372	0,706	0,702	0,648	1,168	1,221
Md4 en mg	0,394	0,384	0,367	0,706	0,703	0,647	1,171	1,087
Md5 en mg	0,385	0,380	0,365	0,701	0,695	0,626	1,154	1,063
Moyenne en mg	0,3877	0,3794	0,3690	0,7072	0,7027	0,6408	1,1643	1,1056
si en mg	0,0036	0,0029	0,0034	0,0049	0,0050	0,0090	0,0079	0,0684

Tableau 9 : Masse générée par le PALAS à plusieurs fréquences et sur plusieurs jours après changement des deux électrodes de carbone

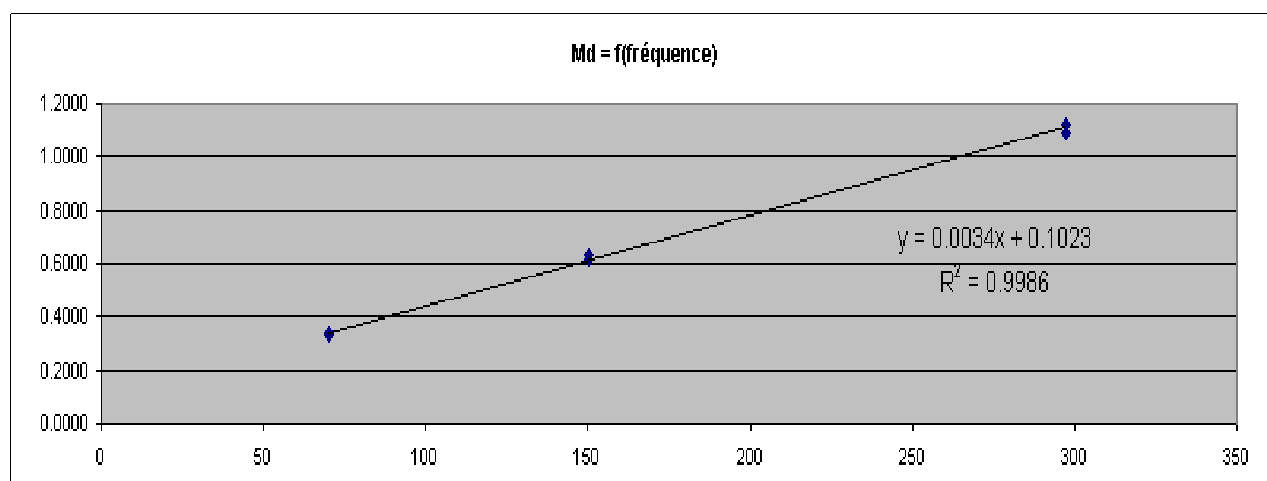
Aucune amélioration n'est constatée en changeant les électrodes de carbone. Toutefois, les essais sont réitérés, afin de vérifier si la perte de masse est avérée pour les autres niveaux de concentration.

g) Reprise du test depuis le début, sans modification de la méthode.

Strom	234			500			990		
Fréquence Hz	70	70	70	150	150	150	297	297	297
Md1 en mg	0,342	0,339	0,338	0,613	0,638	0,616	1,096	1,119	1,122
Md2 en mg	0,340	0,334	0,333	0,617	0,639	0,624	1,087	1,121	1,128
Md3 en mg	0,342	0,327	0,330	0,622	0,633	0,620	1,084	1,116	1,107
Md4 en mg	0,346	0,326	0,330	0,621	0,627	0,616	1,095	1,132	1,120
Md5 en mg	0,344	0,325	0,332	0,615	0,633	0,611	1,092	1,122	1,119
Moyenne en mg	0,3428	0,3301	0,3325	0,6173	0,6339	0,6173	1,0908	1,1219	1,1189
si en mg	0,0026	0,0057	0,0033	0,0040	0,0047	0,0048	0,0053	0,0062	0,0078
	Moyenne globale (en mg)		0,3351	Moyenne globale (en mg)		0,6228	Moyenne globale (en mg)		1,1105
	Répétabilité = s_r (en mg)		0,0041	Répétabilité = s_r (en mg)		0,0045	Répétabilité = s_r (en mg)		0,0065
	Reproductibilité = s_R (en mg)		0,0077	Reproductibilité = s_R (en mg)		0,0104	Reproductibilité = s_R (en mg)		0,0181
	Reproductibilité relative (en %)		2,3	Reproductibilité relative (en %)		1,7	Reproductibilité relative (en %)		1,6

Tableau 10 : Essais complets de répétabilité et de reproductibilité sur le PALAS

Ces essais sont également représentés sur le graphe ci-après.

**Figure 15 : Représentation de la masse de particules générées par le PALAS en fonction de la fréquence**Résultats obtenus :

- ü Les écart-types obtenus restent plus élevés que ceux obtenus en 2006.
- ü Dans le meilleur des cas, la reproductibilité a doublé.
- ü Par contre, la masse de particules générées reste linéaire en fonction de la fréquence, et ce, sur toute la gamme.

- h) Quelques points, issus d'observations faites au cours de l'étude, méritaient d'être approfondis, car ils permettraient peut-être d'améliorer la méthode.
- ü Au vu du schéma du rapport de l'étude réalisée en 2006, les tuyaux du circuit représentés sur le schéma de montage semblaient plutôt courts. Par conséquent, la première étape a été de réduire au minimum possible, les jonctions entre les différents éléments.
Cette modification n'a pas apporté d'amélioration significative en termes d'écart-type de mesure.
 - ü A plusieurs reprises, des boulettes de carbone sont apparues sur le dépôt. De ce fait, le porte-filtre a subi un nettoyage plus approfondi. De plus, il a été décidé de purger le système après allumage et de tapoter uniquement la partie amont du filtre sur un chiffon, pour faire tomber de potentiels agglomérats de particules.
Le gain est important, puisqu'il permet de diminuer le nombre d'essais (de 10-15 à 7-10).
 - ü Pour renforcer la procédure, les différents débits sont réglés en début d'analyse avec un débitmètre volumique. Lors de cette action, une légère surpression dans le circuit en amont du RDM a été constatée.
La résolution du problème n'a pas permis d'améliorer les résultats.
 - ü Le manuel d'utilisation du PALAS préconise de générer des débits supérieurs à 4 l/min, la pression devenant presque égale à 1,3 bar.
Là encore, cette modification n'améliore pas les résultats.

Après toutes ces modifications, une reproductibilité à la fréquence de 70 Hz est de nouveau estimée.

Fréquence Hz	70		
Md1 en mg	0,337	0,329	0,316
Md2 en mg	0,339	0,326	0,320
Md3 en mg	0,327	0,323	0,318
Md4 en mg	0,323	0,333	0,321
Md5 en mg	0,328	0,340	0,316
Moyenne en mg	0,3306	0,3302	0,3182
si en mg	0,0066	0,0066	0,0022
Moyenne globale (en mg)			0,3263
Répétabilité = s_r (en mg)			0,0056
Reproductibilité = s_R (en mg)			0,0086
Reproductibilité relative (en %)			2,6

Tableau 11 : Nouveaux essais de répétabilité et de reproductibilité sur le PALAS après apports de quelques modifications

Résultats obtenus :

- ü Les différentes modifications apportées n'ont pas permis de diminuer l'écart-type de reproductibilité.
- ü Par contre, le nombre de données rejetées est moins important. Le profit est donc en termes de temps et permet de diminuer l'erreur de justesse (risque inhérent à l'élimination de valeur).

8.2.4. Conclusions

Le générateur de particules PALAS semble avoir perdu un peu en stabilité par rapport aux essais effectués en 2006. Mais, comme cela n'altère pas ses performances techniques, il peut être conclu que le générateur de particules est opérationnel.

Au cours de ce chapitre, plusieurs corrections sont venues enrichir la méthode, qui s'en trouve renforcée.

Il reste cependant un point non étudié : le fait que le TEOM voit son débit de pompage ramené à 1l/min.

Le générateur, par son fonctionnement, ne peut fournir une quantité volumique d'aérosol aussi faible, car sa limite de pression doit être de 0,9 bar, pour pouvoir provoquer l'étincelle. Mieux, son optimisation demande 4 l/min.

En conséquence, comme l'étalonnage de cet appareil doit se faire dans la même configuration que son utilisation ultérieure, cela signifie que le circuit devra comporter un excès.

9. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ETALONNAGE DU PALAS

9.1. CONSOLIDATION DE LA METHODE

L'étalonnage du générateur est la première étape de l'étalonnage du TEOM.

Suite aux essais préliminaires, il consistera à déterminer la masse de particules déposées sur un filtre, pendant différent temps de prélèvement, à une fréquence fixée.

L'incertitude de l'étalonnage du TEOM découlera donc de celle du PALAS. Or, au vu des résultats obtenus lors des essais préliminaires, elle devrait être assez élevée.

Pour essayer de la limiter dans un domaine raisonnable, il est décidé d'apporter une contrainte supplémentaire :

- ü L'écart-type maximum toléré pour les 5 pesées consécutives devra être inférieur à 5 µg, ce qui représente près de la moitié de la valeur de la reproductibilité.

L'incertitude d'étalonnage du TEOM devra donc prendre en compte tous les facteurs d'influence de la procédure. La reproductibilité de la méthode représente assez bien ces éléments.

- ü Pour la calculer, il faudra faire au moins trois séries de mesures.

Lors des tests de couplage, il était apparu comme préférable de rester éloigné du colmatage, qui intervient après 20 minutes.

- ü Le choix est donc arrêté de faire 4 points à intervalles réguliers sur cette période.

9.1.1. Schéma du montage

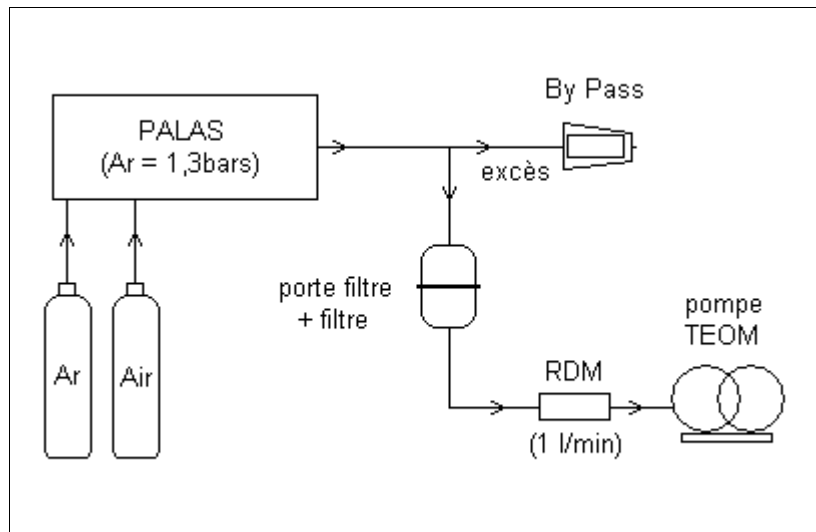


Figure 16 : Schéma du système d'étalonnage du générateur de particules PALAS

9.1.2. Mode opératoire

Le mode opératoire est décrit ci-après :

- ü Tous les filtres sont conditionnés la veille dans les boîtes de pétri.
- ü Au matin, le générateur, le RDM (consigne à 1 l/min) et la pompe sont allumés.
- ü La pression du gaz est ajustée à 1,3 bar (vérification du débit à 4,2 l/min) et la fréquence à 297 Hz.
- ü Le circuit est rincé avec le gaz sans particules, le temps du calibrage interne de la balance de précision METTLER.
- ü Le porte-filtre est nettoyé avec un chiffon blanc (détection plus aisée du carbone).
- ü L'essai est lancé : pesée selon le protocole, installation du filtre, enclenchement de la génération, arrêt de la génération au bout du temps requis et pesée immédiate du filtre.
- ü Ceci est renouvelé un certain nombre de fois, jusqu'à ce que l'écart-type soit inférieur à 5 µg.
- ü Entre chaque essai, le haut du système est dépoussiéré, en le tapotant sur de l'essuie-tout.
- ü Procéder de même pour chaque temps de prélèvement.

9.1.3. Observations

Un certain nombre d'observations ont été faites lors des premiers essais d'étalonnage réalisés suivant le protocole décrit ci-dessus :

- a) La méthode ne permet pas de réaliser tous les essais dans une seule journée. Au mieux, ils seront répartis sur deux jours.
- b) Au cours de la première série, un changement de bouteille d'argon est intervenu. Cependant, la coupure et le nouveau réglage à 1,3 bars n'ont pas altéré la suite du test.
- c) De nouveau, l'apparition de petites boulettes de particules venait perturber l'essai. Et ce, malgré le dépoussiérage du porte-filtre. Un nettoyage supplémentaire devait donc être effectué. Les données restant très instables, aucun des points ne pouvait être pris en compte dans ces conditions.
- d) Une purge du système par aspiration (arrêt de l'arrivée du gaz, ouverture du RDM et condamnation de la sortie excès) a été effectuée en fin de manipulation, pour enlever toute matière superflue dans tout le circuit. L'effet fut positif, puisque le cycle suivant s'est passé sans problèmes.
- e) Toutefois, lorsque la journée débute par une série de 20 minutes, les dépôts ont du mal à être réguliers. Alors que dans le cas où ils suivent ceux de 5 min, ils stabilisent plus rapidement. Ceci est peut-être dû à l'amorce de l'étincelle, qui atteint son rythme optimum petit à petit.
- f) Il est donc décidé de toujours commencer par les petits temps et d'enclencher le générateur trois fois à vide (sur un filtre tampon), pour pallier ce phénomène.

9.1.4. Résultats obtenus lors de ces premiers essais

Les résultats obtenus lors de ces premiers essais sont reportés et représentés respectivement dans le tableau et la figure ci-après.

fréquence	297Hz			297Hz		
temps min	5	5	5	10	10	10
Md1 en mg	0,133	0,140	0,141	0,267	0,273	0,273
Md2 en mg	0,135	0,136	0,144	0,273	0,269	0,270
Md3 en mg	0,136	0,141	0,138	0,271	0,269	0,277
Md4 en mg	0,135	0,141	0,136	0,269	0,272	0,270
Md5 en mg	0,136	0,135	0,145	0,268	0,267	0,274
Moyenne en mg	0,1349	0,1384	0,1412	0,2699	0,2699	0,2729
si en mg	0,0010	0,0029	0,0038	0,0023	0,0026	0,0030
	Moyenne globale (en mg)		0,1382	Moyenne globale (en mg)		0,2709
	Répétabilité = s _r (en mg)		0,0028	Répétabilité = s _r (en mg)		0,0026
	Reproductibilité = s _R (en mg)		0,0041	Reproductibilité = s _R (en mg)		0,0029
	Reproductibilité relative (en %)		2,9	Reproductibilité relative (en %)		1,1

fréquence	297Hz			297Hz		
temps min	15	15	15	20	20	20
Md1 en mg	0,399	0,405	0,405	0,525	0,562	0,529
Md2 en mg	0,403	0,401	0,405	0,524	0,555	0,527
Md3 en mg	0,396	0,406	0,410	0,529	0,560	0,524
Md4 en mg	0,404	0,401	0,400	0,527	0,566	0,517
Md5 en mg	0,396	0,406	0,407	0,519	0,561	0,515
Moyenne en mg	0,3994	0,4037	0,4055	0,5249	0,5607	0,5225
si en mg	0,0038	0,0028	0,0036	0,0037	0,0039	0,0063
	Moyenne globale (en mg)		0,4029	Moyenne globale (en mg)		0,5360
	Répétabilité = s _r (en mg)		0,0034	Répétabilité = s _r (en mg)		0,0048
	Reproductibilité = s _R (en mg)		0,0044	Reproductibilité = s _R (en mg)		0,0218
	Reproductibilité relative (en %)		1,1	Reproductibilité relative (en %)		4,1

Tableau 12 : Résultats des essais de répétabilité et de reproductibilité sur le PALAS en suivant la procédure décrite au paragraphe 9.1.2.

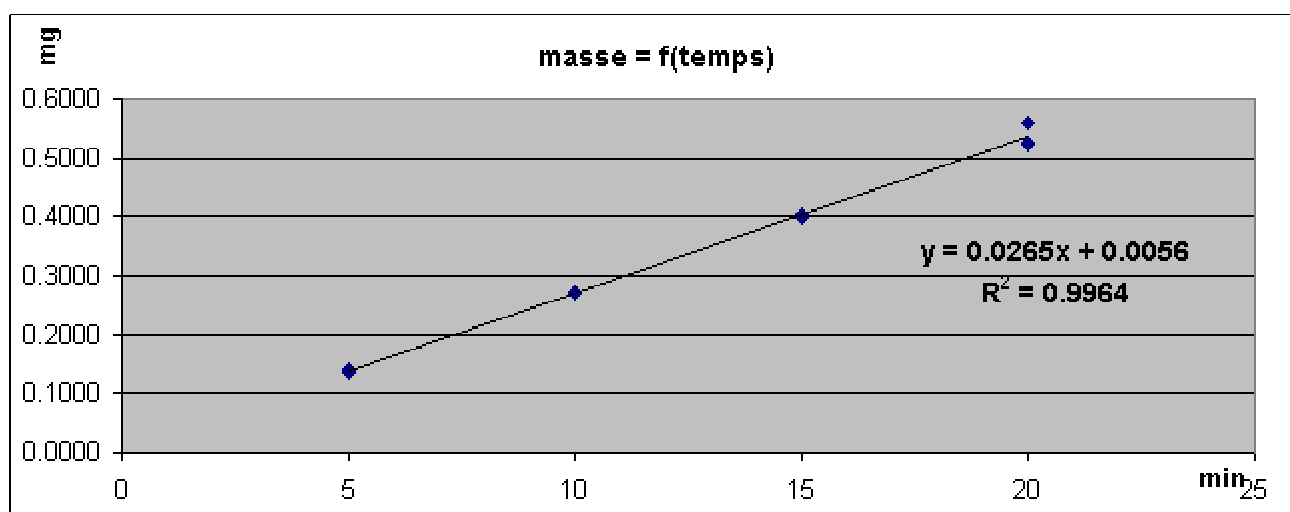


Figure 17 : Représentation de la masse de particules générées par le PALAS en fonction du temps (suivant procédure décrite au paragraphe 9.1.2.)

Résultats obtenus :

- ü La valeur en bleu a été obtenue dans le cas de l'observation faite au point e) du paragraphe 9.1.3. Elle se situe très au-dessus des autres valeurs et ne s'aligne pas sur la droite de régression.
- ü Les résultats sont bien meilleurs que ceux obtenus lors de la vérification du générateur, surtout si on écarte le point précédent.
- ü Puisqu'en étalonnage, une seule détermination à 5, 10, 15 et 20 min est nécessaire, il vaudrait mieux établir un critère supplémentaire. La linéarité devra donc avoir un coefficient de régression comportant au moins deux 9 après la virgule.

9.1.5. Conclusion

La méthode d'étalonnage du générateur de particules PALAS semble être optimisée.

Cependant, comme certains changements sont intervenus au cours de l'exercice précédent, il convient de procéder à une nouvelle détermination de la reproductibilité de la procédure finale, en incluant la composante temps : un essai d'étalonnage par semaine pendant 3 semaines.

9.2. ESSAIS SUIVANT LA PROCEDURE MODIFIEE

9.2.1. Mode opératoire

Le même montage que celui décrit dans le paragraphe précédent est utilisé pour réaliser l'étalonnage. La masse déposée est mesurée pour 4 durées différentes (5, 10, 15 et 20 min). Les essais sont effectués sur deux jours minimum : 1^{er} jour : prélèvements de 5 et 20 min ; 2^{ème} jour : prélèvements de 10 et 15 min.

Les essais sont effectués de la façon suivante :

- ü Tous les filtres sont conditionnés la veille dans les boîtes de pétri.
- ü Au matin, le générateur, la pompe et le RDM sont allumés.
- ü Vérifier que le filtre tampon (spécimen qui sert au nettoyage) est installé.
- ü L'excès est bouché et le régulateur de débit mis en position « ouvert ».
- ü Ouvrir et refermer l'excès à plusieurs reprises pour éliminer le maximum d'agglomérat de particules.
- ü La consigne du débit est restaurée à 1 l/min et l'excès rétabli.
- ü La pression du gaz est ajustée à 1,3 bar (vérification du débit à 4,2 l/min) et la fréquence à 297 Hz.
- ü Le circuit est rincé avec le gaz sans particules, le temps du calibrage interne de la balance de précision METTLER.
- ü La génération est enclenchée par trois fois, pendant 1 min, l'aérosol étant recueilli sur le tampon.
- ü Le porte-filtre est nettoyé avec un chiffon blanc (détection plus aisée du carbone).

- ü L'essai est lancé : pesée selon le protocole, installation du filtre, enclenchement de la génération, arrêt de la génération au bout du temps requis et pesée immédiate du filtre.
- ü Ceci est renouvelé un certain nombre de fois, jusqu'à ce que l'écart-type soit inférieur à 5 µg.
- ü Entre chaque essai, dépoussiérer le haut du système, en le tapotant sur de l'essuie-tout.
- ü Procéder de même pour chaque temps de prélèvement.

Lorsque tous les essais sont effectués, établir la droite de régression et vérifier que le coefficient R^2 est supérieur à 0,99.

Si ce n'est pas le cas, refaire la donnée écartée, voir tout l'étalonnage si nécessaire.

9.2.2. Résultats

- a) Lors du premier essai, en pleine manipulation, après quelques résultats satisfaisants, le générateur s'est arrêté, car il n'y avait plus d'étincelle, alors que l'argon arrivait bien et que le voyant était au vert.
L'appareil a été ouvert, dépoussiéré et les électrodes ont été repositionnées. Apparemment, elles étaient mal placées. Après cette maintenance, le générateur de particules PALAS a pu redémarrer.
- b) Le test a repris le lendemain.
Outre des valeurs plus élevées, les masses déposées ne se stabilisaient pas. Après vérification des différents paramètres, l'étude est reprise.
- c) Les résultats des deux séries de mesures sont reportées ci-après.

	1ère série				2ème série			
Temps en min	5	10	15	20	5	10	15	20
Md1 en mg	0,162	0,308	0,433	0,602	0,163	0,304	0,448	0,604
Md2 en mg	0,166	0,300	0,438	0,594	0,162	0,304	0,446	0,608
Md3 en mg	0,163	0,304	0,429	0,593	0,159	0,297	0,442	0,606
Md4 en mg	0,160	0,303	0,433	0,599	0,157	0,305	0,439	0,607
Md5 en mg	0,161	0,305	0,430	0,594	0,161	0,304	0,442	0,603
Moyenne en mg	0,1625	0,3038	0,4325	0,5963	0,1603	0,3028	0,4436	0,6056
si en mg	0,0022	0,0028	0,0035	0,0043	0,0024	0,0030	0,0036	0,0020

Tableau 13 : Résultats des première et seconde séries d'essais de répétabilité et de reproductibilité menées sur le PALAS après avoir apporté certaines modifications à la procédure décrite au paragraphe 9.1.2.

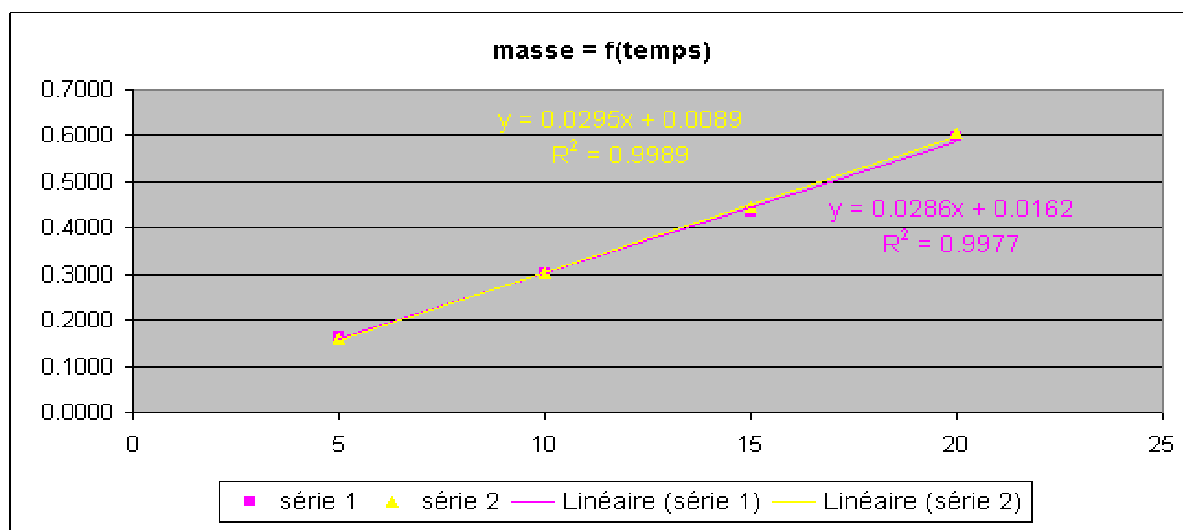


Figure 18 : Représentation de la masse de particules générées par le PALAS en fonction du temps (première et seconde séries d'essais suivant procédure décrite au paragraphe 9.1.2. modifiée)

Résultats obtenus :

- ü Malgré une hausse des masses déposées, les deux séries se recoupent.
 - ü Dans la plupart des cas, l'écart-type est rapidement en dessous de l'écart-type maximum toléré, avec un nombre peu important de valeurs.
- d) Les résultats des deux séries de mesures étant très encourageants, des essais de couplage entre le PALAS et le TEOM sont de nouveau entrepris en fin de 2^{ème} semaine, pour ne pas perdre de temps en attendant d'effectuer la troisième et dernière série d'étalonnage du PALAS la semaine suivante (cf. paragraphe 11.3.). Une légère modification est toutefois apportée au montage. En effet, pour équilibrer le système, la longueur du tuyau de l'excès a été rallongé pour être en adéquation avec la longueur du tuyau qui ira ultérieurement du PALAS à la canne de prélèvement du TEOM.
- e) La dernière série d'étalonnage du PALAS est entreprise la semaine suivante comme prévu. De nouveau, des écarts de masse et des difficultés de stabilité sont rencontrés (cf. tableau ci-après).

1er jour				2e jour			
5 min		20 min		5 min		20 min	
réf filtre	Md en mg	réf filtre	Md en mg	réf filtre	Md en mg	réf filtre	Md en mg
297/5/9	0,2050	297/20/18	0,6980	297/5/26	0,1805	297/20/3	0,6580
297/5/10	0,1890	297/20/19	0,7605	297/5/27	0,1750	297/20/4	0,6910
297/5/11	0,1880	297/20/20	0,6995	297/5/28	0,1665	297/20/5	0,7005
297/5/12	0,1880	297/20/21	0,7220	297/5/29	0,1775	297/20/6	0,6760
297/5/13	0,1915	297/20/22	0,8655	297/5/30	0,1700	297/20/7	0,8255
297/5/14	0,1800	297/20/23	0,6955	297/5/1	0,1710	297/20/8	0,7520
297/5/15	0,1795	297/20/24	0,7300	297/5/2	0,1735	297/20/9	0,7195
297/5/16	0,1815	297/20/25	0,7950				
297/5/17	0,1870						

après nettoyage total du générateur (électrodes, chambre, tuyauterie)

Tableau 14 : Résultats de la troisième série d'essais de répétabilité et de reproductibilité menées sur le PALAS (procédure décrite au paragraphe 9.1.2. modifiée)

Tout le circuit a été nettoyé, y compris l'intérieur du générateur de particules. De plus, la position des électrodes a été vérifiée (espacement correct).

Aucun changement sur les résultats suivants n'est visible après cette maintenance. Cependant, il est préférable de garder dans la procédure cette étape, afin de s'affranchir de tous risques inhérents au transport.

Il a été alors émis l'hypothèse que ces décalages ne pouvaient provenir que d'une modification du débit de pompage. Les recherches ont donc été poursuivies dans ce sens.

9.3. VERIFICATION DU DEBIT DE POMPAGE

Il a donc été décidé de vérifier la stabilité du débit de pompage à toutes les étapes de la manipulation.

Un Molbloc étalonné de 5 l/min (MB Electronique) est alors incorporé au circuit avant le RDM de 20 l/min (Air Liquide).

Cet appareil est reconnu comme fiable et il permet de prendre en compte les conditions atmosphériques, ainsi que la nature du gaz utilisé.

Toutes les lectures ont été effectuées sur le boîtier du Molbloc.

9.3.1. Schéma du montage

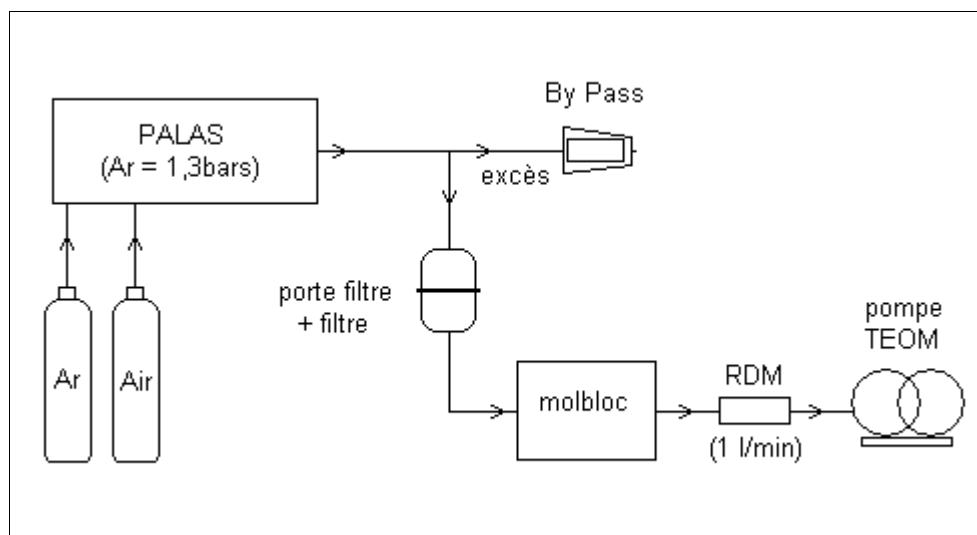


Figure 19 : Schéma du montage mis en oeuvre pour vérifier la stabilité du débit de pompage

9.3.2. Observations

Différentes interventions ont été effectuées sur le circuit, pour évaluer leur influence sur la valeur du débit.

Ces interventions étaient :

- ü Soit en relation directe avec la procédure utilisée (exemple : ouverture du porte-filtre pour l'installation de l'échantillon) ;
- ü Soit potentiellement envisageables, au cours d'une manipulation (exemple : changement de position du By Pass de l'excès).

Actions réalisées sur le circuit	lecture en ml/min
lecture de départ	1623
bouger le By Pass de l'excès à plusieurs reprises	Ecart jusqu'à $\pm 10\%$
remplacer le tuyau de l'excès par un tuyau court	1635
ouvrir le support de filtre à particules et refermer	1588
remettre le tuyau long sur l'excès	1630
déconnecter entre le support de filtre et le molbloc	1478
Réglé la consigne à 1l/min	999
remplacer le tuyau de l'excès par un tuyau court	963
remettre le tuyau long sur l'excès	970
faire légèrement varier la pression en Argon du Palas	$\pm 4\%$
déconnecter le circuit entre le porte-filtre et le molbloc	949
arrêt complet de la manipulation pendant quelques minutes et reprise	964

Tableau 15 : Influence de différentes interventions sur la valeur du débit en régulant avec un RDM Air Liquide de 20 l/min

Les résultats montraient que l'instabilité du débit était indéniable et que les différents facteurs d'influence testés n'étaient pas compensés par le RDM.

Pour essayer d'atténuer les écarts de pressions, un filtre en acier inoxydable (0,2 μm) a été installé en amont du RDM, puis en aval pour affaiblir les à-coups de la pompe : cependant, aucune amélioration n'a été constatée.

9.3.3. Recherche d'un autre moyen de régulation de débit

- a) Un autre régulateur Air Liquide (gamme de mesure plus petite : 3 l/min), préalablement réglé à 1 l/min d'argon en comparaison avec le Molbloc a été utilisé.
Les effets étaient du même ordre que précédemment, soit jusqu'à 10 % de variation.
- b) Un RDM Bronkhorst de 5 l/min a été également utilisé en régulation et a subi les mêmes facteurs d'influence.

Actions réalisées sur le circuit	lecture en ml/min
lecture de départ	1003
bouger le By Pass de l'excès	1003
ouvrir le support de filtre à particules et refermer	1003
déconnecter entre support de filtre et molbloc	1003
remplacer le tuyau de l'excès par un tuyau court	1003
remettre le tuyau long sur l'excès	1003
faire légèrement varier la pression en Argon du Palas	1003±1
déconnecter entre support de filtre et molbloc	1003
ouvrir le porte-filtre et refermer	1003
ouvrir le support de filtre à particules+ bouger le By Pass	1003
bouger le By Pass de l'excès	1003
arrêt complet de la manipulation pendant 1h et reprise	993

Tableau 16 : Influence de différentes interventions sur la valeur du débit en régulant avec un RDM Bronkhorst de 5 l/min

Résultats obtenus :

- ü Les résultats montrent que les facteurs d'influence sont compensés par le RDM Bronkhorst.
- ü Seul l'arrêt complet de la manipulation engendre une modification du débit. Un temps de chauffe du RDM insuffisant, ou une utilisation en dépression, peuvent expliquer cet écart de débit.
- ü Du reste, il y a 30 secondes d'écart entre la stabilisation du débit gazeux et celle de la valeur de consigne du RDM, différence déjà remarquée sur les RDM Air Liquide.

Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte ce point supplémentaire dans la procédure d'étalonnage du générateur de particules PALAS.

c) L'essai est ensuite renouvelé avec le RDM du TEOM.

Après réglage du débit, les différentes interventions n'ont eu aucun effet sur la valeur du débit. En effet, celle-ci restait sensiblement constante même après arrêt de la manipulation et sa reprise.

9.3.4. Conclusions

Par conséquent, deux possibilités peuvent être envisagées pour la régulation du débit de pompage :

- ü Soit, utiliser un RDM fiable (temps de chauffe respecté et fonctionnant en dépression) ;
- ü Soit, se servir du boîtier de contrôle du TEOM.

Dans les 2 cas, une vérification du débit avant chaque utilisation devra être effectuée.

10. REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE FINALE D'ETALONNAGE DU PALAS

Il est fait le choix pour la régulation du débit, d'un système totalement indépendant de celui du TEOM. Dans cet optique, un RDM adéquat a été commandé.

En attendant de le recevoir, l'étude s'est poursuivie avec les appareils disponibles, c'est à dire en utilisant la régulation de débit du TEOM.

10.1. SCHEMA DU NOUVEAU MONTAGE

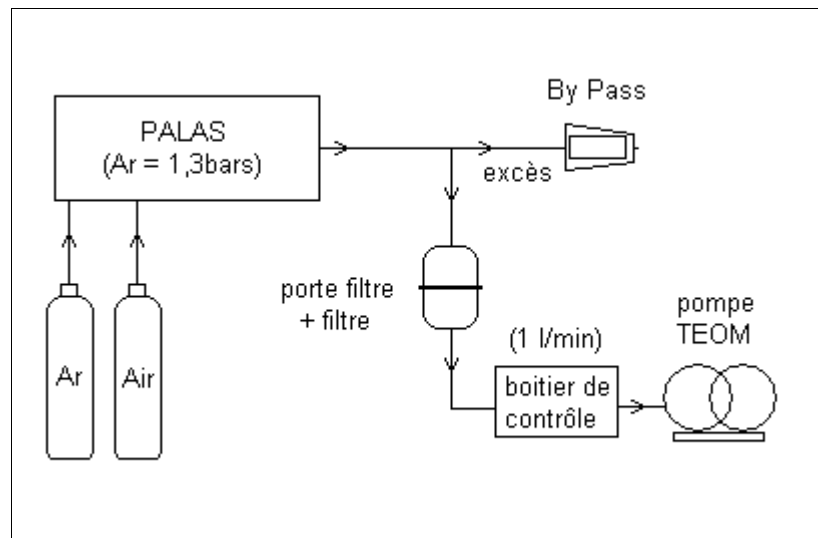


Figure 20 : Schéma du nouveau montage utilisé pour étalonner le générateur de particules PALAS

10.2. RAPPEL DE LA PROCEDURE

L'étalonnage consiste à déterminer la masse de particules générée pour 4 temps de prélèvement différents pour une fréquence donnée.

Vérification et conditionnement

- A réception, le PALAS est ouvert, nettoyé et les électrodes repositionnées.
- Tous les filtres sont conditionnés dans les boîtes de pétri.
- Les essais sont effectués le lendemain de la réception du PALAS.

Nettoyage du circuit

- Au matin, le générateur, la pompe et le boîtier sont allumés.
- Vérifier que le filtre tampon (spécimen qui sert au nettoyage) est installé.
- L'excès est bouché et le régulateur est ouvert au maximum
- Ouvrir et refermer l'excès à plusieurs reprises pour éliminer le maximum d'agglomérat de particules.

Passivation du circuit

- La consigne du débit est restaurée à 1 l/min et l'excès rétabli.
- La pression du gaz est ajustée à 1,3 bar (vérification du débit à 4,2 l/min) et la fréquence à 297 Hz.
- Le circuit est rincé avec le gaz sans particules, le temps du calibrage interne de la balance de précision METTLER.
- La génération est enclenchée par trois fois, pendant 1 min, l'aérosol étant recueilli sur le tampon.
- Le porte-filtre est nettoyé avec un chiffon blanc (détection plus aisée du carbone).

Début étalonnage

- L'essai est lancé : pesée selon le protocole, installation du filtre, attente de 30 s de stabilisation du débit, enclenchement de la génération, arrêt de la génération au bout du temps requis et pesée immédiate du filtre.
- Ceci est effectué un certain nombre de fois, jusqu'à ce que l'écart-type soit inférieur à 5 µg.
- Entre chaque essai, dépoussiérer le haut du système, en le tapotant sur de l'essuie-tout.
- Procéder de même pour chaque temps de prélèvement.

Lorsque tous les essais sont effectués, établir la droite de régression et vérifier que le coefficient R^2 est supérieur à 0,99.

Si ce n'est pas le cas, refaire la donnée écartée, voir tout l'étalonnage si nécessaire.

Cette procédure d'étalonnage est effectuée sur trois semaines, en suivant les étapes précédemment décrites.

10.3. OBSERVATIONS

Le point à 20 min est difficile à obtenir.

L'écart-type expérimental est inférieur à l'écart-type maximum toléré après un nombre important de dépôts. En fait, il semblerait que cet effet s'accroît en même temps que la durée de génération.

L'hypothèse que la perte de charge due au gâteau de particules, influence la régulation volumique du TEOM, peut être avancée.

En effet, ce serait le même phénomène de colmatage déjà rencontré lors du couplage avec le TEOM, mais à moindre échelle.

Il est vraisemblable que ce problème sera solutionné avec le RDM en commande.

10.4. RESULTATS

Les résultats sont résumés dans les tableaux et sur le graphe ci-après.

Fréquence	297Hz			297Hz		
temps min	5	5	5	10	10	10
Md1 en mg	0,102	0,098	0,102	0,201	0,199	0,194
Md2 en mg	0,105	0,104	0,103	0,197	0,203	0,193
Md3 en mg	0,107	0,102	0,098	0,203	0,206	0,197
Md4 en mg	0,102	0,108	0,098	0,207	0,207	0,197
Md5 en mg	0,103	0,106	0,101	0,202	0,198	0,192
Moyenne en mg	0,1040	0,1037	0,1001	0,2022	0,2028	0,1945
si en mg	0,0022	0,0037	0,0020	0,0035	0,0042	0,0022
	Moyenne globale (en mg)		0,1026	Moyenne globale (en mg)		0,1998
	Répétabilité = s _r (en mg)		0,0027	Répétabilité = s _r (en mg)		0,0034
	Reproductibilité = s _R (en mg)		0,0033	Reproductibilité = s _R (en mg)		0,0055
	Reproductibilité relative (en %)		3,2	Reproductibilité relative (en %)		2,8

Fréquence	297Hz			297Hz		
temps min	15	15	15	20	20	20
Md1	0,304	0,298	0,294	0,419	0,438	0,397
Md2	0,305	0,307	0,296	0,424	0,438	0,398
Md3	0,297	0,307	0,300	0,417	0,432	0,404
Md4	0,305	0,297	0,297	0,424	0,442	0,396
Md5	0,295	0,307	0,301	0,411	0,441	0,396
Moyenne en mg	0,3014	0,3031	0,2977	0,4190	0,4380	0,3980
si en mg	0,0048	0,0051	0,0027	0,0053	0,0041	0,0031
	Moyenne globale (en mg)		0,3007	Moyenne globale (en mg)		0,4183
	Répétabilité = s _r (en mg)		0,0043	Répétabilité = s _r (en mg)		0,0043
	Reproductibilité = s _R (en mg)		0,0046	Reproductibilité = s _R (en mg)		0,0204
	Reproductibilité relative (en %)		1,6	Reproductibilité relative (en %)		4,9

Tableau 17 : Résultats des essais de répétabilité et de reproductibilité sur le PALAS en suivant la procédure d'étalonnage finale du paragraphe 10.2.

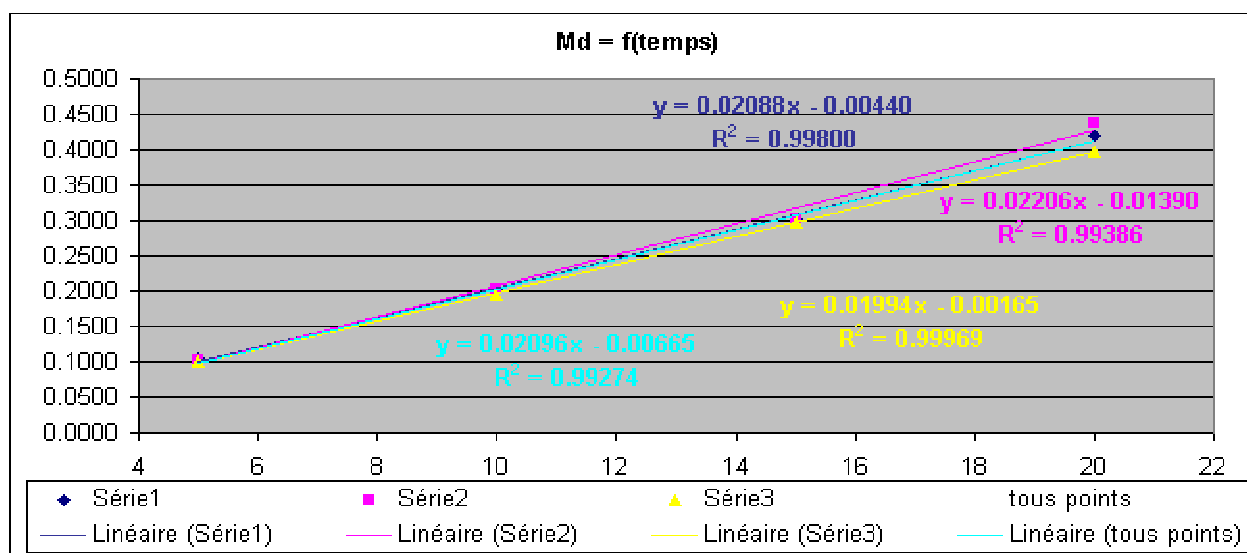


Figure 21 : Représentation de la masse de particules générées par le PALAS en fonction du temps (suivant procédure décrite au paragraphe 10.2.)

Résultats obtenus :

- ü La répétabilité et la reproductibilité du générateur de particules PALAS sont très satisfaisantes pour les trois premiers points.
- ü Le constat fait plus haut, se retrouve ici, avec des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité plus importants pour un temps de prélèvement de 20 minutes.
- ü Enfin, on observe toujours une bonne linéarité entre la masse de particules et le temps de prélèvement.

10.5. CONCLUSION

Les résultats obtenus montrent que la méthode d'étalonnage du générateur de particules PALAS est optimisée.

Toutefois, elle devra être réévaluée lors de l'arrivée du nouveau RDM pour pouvoir :

- Quantifier les incertitudes d'étalonnage du générateur de particules du type Palas ;
- Vérifier que le point à 20 minutes peut être effectivement intégré à la méthode d'étalonnage.

11. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ETALONNAGE DU TEOM

11.1. RAPPEL DU SCHEMA DU MONTAGE

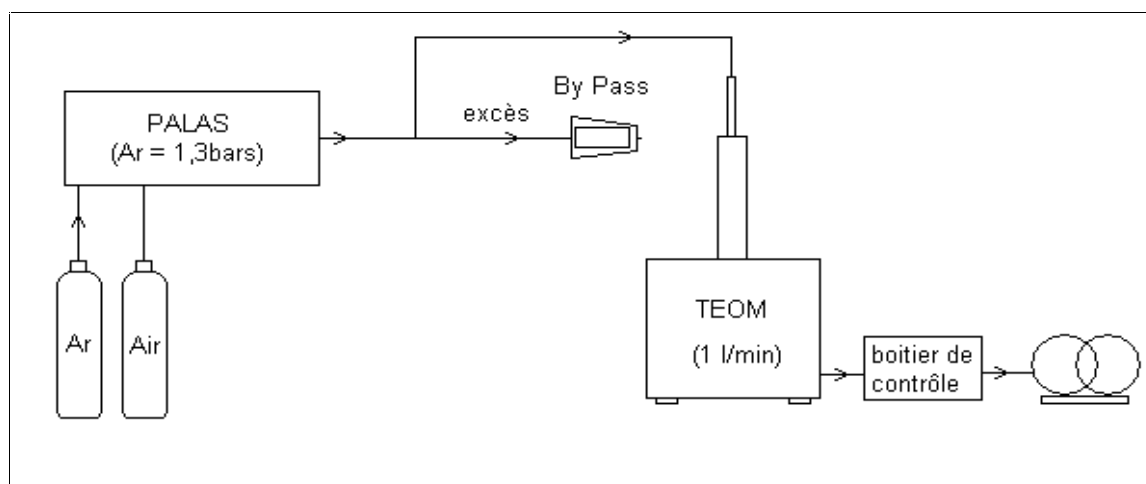


Figure 22 : Schéma du montage d'étalonnage du TEOM

11.2. SELECTION DU FILTRE DE REFERENCE ET DETERMINATION DE L'ERREUR DE JUSTESSE DE LA MESURE GRAVIMETRIQUE

Comme pour le générateur de particules PALAS, il était nécessaire de déterminer le filtre TEOM de référence.

Le protocole de pesée BORDA est utilisé, à savoir une double pesée du filtre de collecte des particules encadrée par celle d'un filtre reconnu comme référence, la masse déposée étant la différence entre les mesures faites avant et après dépôt des particules.

- a) De même que pour sélectionner le filtre externe de référence, tous les filtres TEOM sont choisis dans le même lot que celui utilisé ultérieurement pour la mise au point de l'étalonnage du TEOM. Un filtre est prélevé dans 5 boîtes différentes.
- Avant chaque série de pesées, un calibrage interne de la balance de précision METTLER est effectué ;
 - Les filtres sont pesés 10 fois consécutivement ;
 - Entre chaque pesée, le zéro est vérifié pour que les mesures soient indépendantes.

Cette procédure est effectuée avec les 5 échantillons et sur 5 jours différents.

La norme internationale NF ISO 5725-2 est utilisée pour calculer les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité.

Tous les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

Filtre	A	B	C	D	E
Moyenne globale (en mg)	112,7595	112,3883	112,8478	112,9870	112,2091
Répétabilité = s_r (en mg)	0,0017	0,0013	0,0011	0,0019	0,0013
Reproductibilité = s_R (en mg)	0,0034	0,0031	0,0018	0,0055	0,0018

Tableau 18 : Choix du filtre de référence pour le TEOM

Le filtre TEOM de référence est celui sélectionné en jaune, car c'est celui qui présente les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité les plus faibles. C'est ce même filtre de référence qui servira tout au long de l'étude.

- b) Les trois masses étalons MAS 0035, MAS 0036 et MAS 0037, ainsi que le filtre de référence choisi ont été ensuite utilisés pour évaluer l'erreur de justesse sur la masse déposée.

Comme la masse de particules provient d'une différence entre un filtre vierge et un filtre chargé, le concept a été retranscrit dans cet essai, en considérant que la masse étalon simulait la masse déposée.

La procédure établie est la suivante :

- Avant chaque série de pesées, un calibrage interne de la balance de précision METTLER est effectué ;
- Peser le filtre de référence seul, puis adjoint d'une masse étalon ;
- Calculer ensuite la différence et l'écart avec la masse vraie donnée dans le certificat d'étalonnage des masses étalons.

Ces essais sont effectués sur 5 jours différents.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après.

	Filtre de référence TEOM		
	MAS 0035	MAS 0036	MAS 0037
Ecart 1	0,0013	0,0005	0,0016
Ecart 2	0,0013	-0,0010	-0,0014
Ecart 3	0,0008	-0,0005	0,0006
Ecart 4	0,0003	0,0005	-0,0009
Ecart 5	-0,0012	-0,0005	0,0001
Moyenne	0,0005	-0,0002	0,0000
Ecart-type	0,0010	0,0007	0,0012

Tableau 19 : Justesse de la mesure gravimétrique pour le TEOM (écarts en mg)

Ces résultats sont homogènes et de l'ordre de la résolution de la balance de précision METTLER.

11.3. TESTS REALISES APRES LE 2^{EME} ETALONNAGE DU GENERATEUR DE PARTICULES PALAS EN APPLIQUANT LA PROCEDURE DEFINITIVE

Ces essais ont été réalisés après le 2^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS (cf. paragraphe 9.2.2.d).

Le filtre du TEOM est pesé sur la balance de précision METTLER, puis installé sur l'élément oscillant du TEOM.

Au moment de l'activation de l'étincelle, le chronomètre est enclenché. De même, l'arrêt du chronomètre se fait simultanément à l'arrêt de l'étincelle. La masse totale est relevée sur le boîtier de commande du TEOM (MT).

Le filtre du TEOM est ensuite sorti et repesé sur la balance de précision METTLER. La masse de particules déposée sur le filtre du TEOM est déterminée par différence (Md).

Pour déterminer la répétabilité de la manipulation, le protocole est répété de nombreuses fois.

Réf filtre	T297/5/14	T297/5/15	T297/5/16	T297/5/17	T297/5/18
Temps (en min)	5	5	5	5	5
Masse de particules lue sur TEOM (MT en µg)	185	139	148	123	128
% de colmatage	22	22	21	20	20
Masse de particules par différence de pesées (M _d en µg)	127,0	97,0	91,5	81,0	95,5
Ecart de masse absolu (en µg)	58	42	57	42	32
Ecart de masse relatif (en %)	45,7	43,3	61,7	51,9	34,0

Réf filtre	T297/5/19	T297/5/20	T297/5/21	T297/5/22
Temps (en min)	5	5	5	5
Masse de particules lue sur TEOM (MT en µg)	128	143	113	137
% de colmatage	20	20	20	19
Masse de particules par différence de pesées (M _d en µg)	93,0	79,0	91,0	81,5
Ecart de masse absolu (en µg)	35	64	22	56
Ecart de masse relatif (en %)	37,6	81,0	24,2	68,1

Tableau 20 : Essais de couplage TEOM/PALAS après le 2^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS en appliquant la procédure définitive

Résultats obtenus :

- ü A chaque reprise des essais, la première valeur est très décalée par rapport aux suivantes : celle-ci n'est donc pas prise en compte.
- ü De plus, les résultats sont très dispersés d'un essai à l'autre et montrent des écarts très importants entre les masses déposées et les valeurs lues sur le TEOM.

Une nouvelle série d'essais est effectuée en réalisant un dépôt de 20 minutes, et en relevant les masses totales lues sur le TEOM à 5, 10, 15 et 20 minutes.

Temps (en min)	5		10		15		20		Lecture 30" après arrêt de la génération		
Réf filtre	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	Md en µg
T297/1	234	18	368	34	482	49	580	68	590	69	435,0
T297/2	143	15	254	32	388	48	456	67	459	68	363,0
T297/3	150	16	290	30	406	48	504	65	511	67	357,0
T297/4	145	13	281	29	391	45	498	62	505	63	354,5
T297/5	148	13	293	28	406	44	501	60	507	61	400,0
T297/6	130	13	262	28	379	44	472	62	481	63	354,5
T297/7	116	14	236	28	349	43	439	60	448	61	361,5
Moyenne (en µg)	138,7		269,3		386,5		478,3		485,2		365,1
Ecart type (en µg)	13,1		22,5		21,2		27,0		26,9		17,5
Ecart relatif (en %)	9,5		8,3		5,5		5,6		5,5		4,8
Etalonnage générateur	103,7		202,8		303,1		438,0				

Tableau 21 : Essais de couplage TEOM/PALAS après le 2^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS en appliquant la procédure définitive (suite)

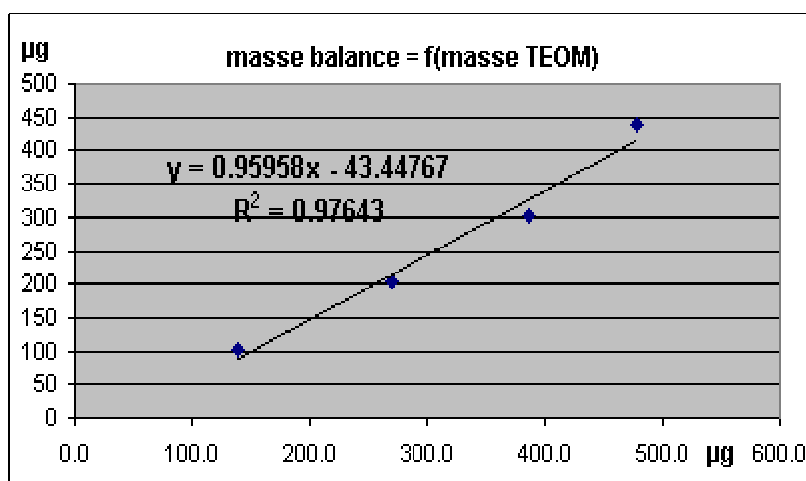


Figure 23 : Représentation des essais de couplage TEOM/PALAS après le 2^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS en appliquant la procédure définitive

Résultats obtenus :

- ü On remarque encore le même phénomène de passivation du système avant de pouvoir déterminer la répétabilité de l'essai qui reste importante (entre 5 et 10 % selon le temps de prélèvement).
- ü Bien évidemment, la mesure effectuée 30 secondes après l'arrêt de la génération est supérieure aux autres mesures, et dévie d'autant plus la courbe.
- ü Les valeurs affichées par le TEOM ont tendance à chuter au cours du temps.
- ü Un film de poussière visible (voir des boulettes importantes) est observé après chaque dépôt sur les pièces métalliques avoisinant le filtre : d'où une perte de masse logique par rapport à l'étalonnage du générateur.
- ü La linéarité n'est pas très bonne ($R^2 < 0,99$).

11.4. TESTS REALISES APRES LE 3^{EME} ETALONNAGE DU GENERATEUR DE PARTICULES PALAS EN APPLIQUANT LA PROCEDURE DEFINITIVE

Le même essai est effectué après le 3^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS (3^{ème} semaine), en prenant donc de nouvelles valeurs pour le générateur.

Temps (en min)	5		10		15		20		Lecture 30" après arrêt de la génération		
réf filtre	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	Md en µg
T297/8	189	23	325	39	444	56	559	73	568	74	403,0
T297/9	117	21	253	36	346	51	441	68	452	69	343,0
T297/10	136	21	250	36	342	53	443	70	450	71	345,0
T297/11	134	20	275	35	372	51	495	67	503	68	335,5
T297/12	122	20	240	34	351	50	431	66	439	68	344,5
T297/13	140	18	237	33	375	48	454	64	464	65	357,5
T297/14	109	18	199	33	289	48	388	64	399	65	343,0
T297/15	106	18	242	32	317	47	432	63	440	64	317,0
Moyenne (en µg)	124,2		244,4		346,2		440,2		449,0		341,4
Ecart type (en µg)	13,9		6,8		20,8		9,4		10,2		14,8
Ecart relatif (en %)	11,2		2,8		6,0		2,1		2,3		4,3
Etalonnage générateur	100,1		194,5		297,7		398,0				

Essai en enfonçant un peu moins le filtre sur l'élément oscillant (alarme M pendant 3")

Tableau 22 : Essais de couplage TEOM/PALAS après le 3^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS en appliquant la procédure définitive

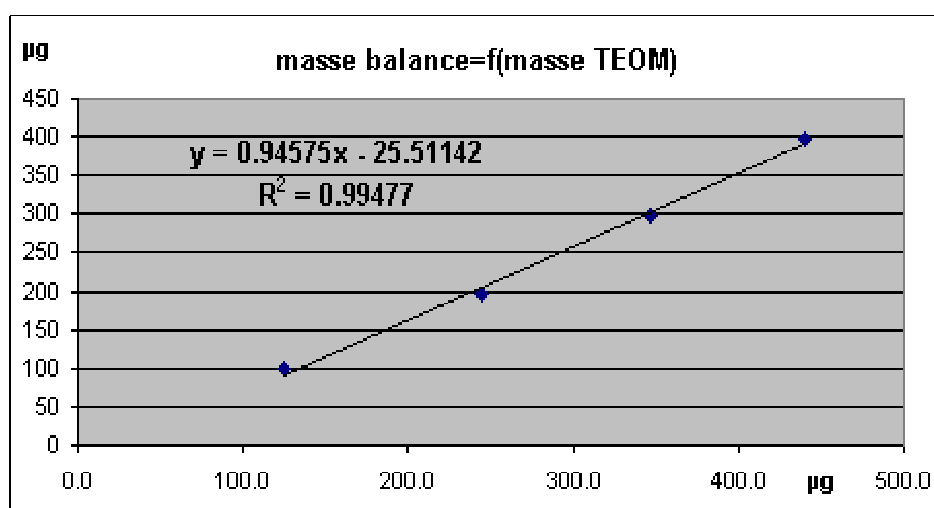


Figure 24 : Représentation des essais de couplage TEOM/PALAS après le 3^{ème} étalonnage du générateur de particules PALAS en appliquant la procédure définitive

Résultats obtenus :

- ü La position du filtre influence le résultat. De plus, l'effet opérateur peut être important.
- ü Les résultats obtenus sont différents de ceux obtenus la semaine précédente.
- ü La répétabilité et la reproductibilité ne sont pas satisfaisantes.
- ü Par contre, la linéarité est acceptable.
- ü La masse totale déposée reste faible et les boulettes de carbone existent toujours sur les parties métalliques avoisinant le filtre du TEOM.

Vu les résultats obtenus, avant de continuer les essais, il a été décidé de s'assurer du bon fonctionnement du TEOM auprès d'ECOMESURE.

11.5. TESTS EFFECTUES APRES ECHANGES TECHNIQUES AVEC ECOMESURE

Selon ECOMESURE, l'incertitude globale de l'appareil est de 10 % relatif. Or, la plupart des écart-types calculés jusqu'à maintenant sont en dessous de cette limite. Malgré cela, ECOMESURE trouve l'amplitude des écarts-types trop importante.

Outre une vérification complète de l'appareil, deux pistes sont soulevées par ECOMESURE.

- ü Le TEOM est fait pour mesurer des particules dans l'air ambiant et non pas un aérosol fortement chargé en particules, comme c'est le cas dans les essais effectués dans la présente étude. Il est donc possible qu'en diminuant la concentration, les particules aient le temps de se déposer de façon plus régulière sur le filtre. De plus, dans ces conditions, les fuites aux alentours du filtre pourraient être supprimées.
- ü Le croisillon utilisé pour l'excès est en forme de « Y ». Or, ECOMESURE indique qu'il est préférable de casser la « pression dynamique » qui peut exister avec le by-pass. Pour cela, ils proposent qu'un « té » soit utilisé, dans la position : entrée perpendiculaire aux sorties.

En découlent les tests suivants :

- a) La fréquence est diminuée à 150 Hz. En gardant la pression d'argon à 1,3 bars, la masse déposée est divisée de moitié (puisque la fonction est linéaire) : soit environ 200 µg.
Dans cette perspective, il faudra prévoir de doubler le temps d'analyse, pour compenser la perte de masse.

Temps (en min)	5		10		15		20		Lecture 30" après arrêt de la génération		
réf filtre	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	Md en µg
T150/16	126	15	211	23	275	31	351	39	350	40	228,5
T150/17	71	15	156	23	193	31	252	40	264	40	186,5
T150/18	82	15	153	23	209	31	276	39	281	40	182,5
T150/19	77	15	156	22	218	30	284	38	289	38	178,5
T150/20	67	13	146	21	215	28	260	36	261	36	191,0
Moyenne (en µg)	74,3		152,8		208,8		268,0		273,8		184,6
Ecart type (en µg)	6,6		4,7		11,1		14,6		13,5		5,4
Ecart relatif (en %)	8,9		3,1		5,3		5,4		4,9		2,9

**Tableau 23 : Essais de couplage TEOM/PALAS après discussion avec ECOMESURE –
diminution de la fréquence**

Résultats obtenus :

- ü Il n'y a pratiquement plus de dépôts aux alentours du filtre.
- ü Le dépôt sur le filtre a une masse avoisinante à celle attendue (à vérifier toutefois avec un réel étalonnage).
- ü Les écart-types sont du même ordre de grandeur que dans les essais précédents.
- ü Ces résultats sont peut-être plus réguliers (pas de valeurs aberrantes). Des essais complémentaires pourront le confirmer.
- ü Un effet déjà constaté lors des premiers essais de couplage réapparaît. La progression de la lecture sur le TEOM n'est pas régulière, mais plutôt en dents de scie. Ce phénomène augmente l'incertitude de mesure.

b) Le croisillon est changé selon le descriptif cité ci-dessus.

Temps (en min)	5		10		15		20		Lecture 30" après arrêt de la génération		
réf filtre	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	MT en µg	% colmatage	Md en µg
T297/21	199	23	343	40	477	57	603	75	612	77	431,0
T297/22	128	22	266	38	400	55	519	72	528	74	370,5
T297/23	139	21	279	37	404	54	526	71	533	73	353,5
T297/24	125	19	264	35	382	51	496	68	504	69	366,0
T297/25	137	19	266	34	363	51	486	68	476	69	355,5
T297/1	112	18	249	34	369	49	485	66	492	67	349,0
T297/2	129	17	249	33	379	49	465	66	470	68	369,5
Moyenne (en µg)	128,3		262,2		382,8		496,2		500,5		360,7
Ecart type (en µg)	9,7		11,5		16,4		22,9		26,2		9,1
Ecart relatif (en %)	7,5		4,4		4,3		4,6		5,2		2,5

Tableau 24 : Essais de couplage TEOM/PALAS après discussion avec ECOMESURE – utilisation d'un té

Résultats obtenus :

- ü Retour du dépôt sur les parties métalliques autour du filtre.
- ü Malgré le croisillon en Té en sortie du générateur, la répétabilité est toujours élevée. Par conséquent, l'idée de casser la "pression dynamique" par ce système, n'est pas suffisante ou n'est pas la solution à notre problème.

L'hypothèse d'enlever le by-pass en sortie d'excès pour éviter la légère surpression est soulevée. Mais cela implique d'augmenter la longueur du tuyau, ce qui peut avoir la même conséquence.

12. CONCLUSIONS

Malgré toutes les difficultés rencontrées, l'étude sur l'étalonnage du TEOM a avancé de façon significative.

En effet, le principal problème de colmatage mis en évidence lors du couplage du TEOM et du PALAS en 2006 a pu être résolu, puisqu'il est à présent possible de déposer une masse conséquente sur le filtre du TEOM pendant un laps de temps correct, sans que le phénomène de colmatage ne se produise. De ce fait, les essais ont pu être poursuivis.

Pour l'étalonnage du générateur de particules, la procédure a pu être optimisée. Toutefois, les essais montrent que certaines précautions devront être prises pour obtenir un résultat fiable : de plus, un régulateur de débit massique (RDM) adéquat a été commandé, afin de réduire les incertitudes de mesure.

Par ailleurs, comme le TEOM du LNE n'est pas récent, il était susceptible de présenter des faiblesses. Par conséquent, pour pouvoir écarter tout doute, il a été renvoyé chez ECOMESURE pour un contrôle total de ses fonctions et un nettoyage de la balance à oscillation.

Toutefois, après retour du TEOM au LNE, les premiers résultats obtenus lors du couplage entre le PALAS et le TEOM conduisent à des incertitudes de l'ordre de grandeur de celles données par le constructeur (10 %).

13. PERSPECTIVES

Concernant l'étalonnage du générateur de particules, la procédure devra être réitérée avec le nouveau régulateur de débit massique (RDM).

De plus, la poursuite de cette partie consistera à finaliser les calculs d'incertitudes et à rédiger la procédure d'étalonnage.

Concernant le couplage du PALAS et du TEOM, le mode opératoire devra être optimisé pour :

- ü Finaliser la méthode d'étalonnage du TEOM ;
- ü Essayer d'améliorer l'incertitude de mesure de 10 % du TEOM.

14. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2007

Métrologie des particules

Programme pluriannuel

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

Responsable de l'étude : LNE

1. 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).

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

A l'heure actuelle, le TEOM 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, cette procédure présente deux inconvénients majeurs :

- Ø la masse des cales étalons 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 ;
- Ø 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, il a été proposé dès 2005 de développer une procédure d'étalonnage du TEOM dans les conditions normales d'utilisation de l'appareil, c'est à dire en introduisant un aérosol directement par la canne d'aspiration sans considérer la tête de prélèvement.

Une recherche bibliographique approfondie réalisée en 2005 a permis de déterminer le générateur d'aérosol dont les caractéristiques convenaient le mieux à la présente étude à savoir le PALAS Aerosol Generator GFG-1000. Par conséquent, cet appareil a été acheté en fin d'année 2005 et a été réceptionné en février 2006.

Le principe général de l'étalonnage proposé dans cette étude consiste à injecter les particules délivrées par le générateur d'aérosol :

- Ø tout d'abord, sur un filtre externe de 47 mm placé sur un porte-filtre classique ; le filtre externe est ensuite pesé sur une balance de précision afin de mesurer la masse de particules déposées sur le filtre et d'en déduire ensuite une concentration massique (soit $C_{\text{filtre externe}}$),

- Ø puis, sur le filtre du TEOM et de relever la concentration massique indiquée par le TEOM (soit C_{TEOM}).

Les deux concentrations massiques ($C_{\text{filtre externe}}$ et C_{TEOM}) seront ensuite comparées entre elles et la concentration massique indiquée par le TEOM devra être si nécessaire corrigée.

Les essais réalisés en 2006 ont tout d'abord consisté à réceptionner le nouveau générateur de particules (Installation de l'appareil, stage de formation...).

Puis, des particules ont été générées sur le filtre externe à l'aide du PALAS Aerosol Generator GFG-1000 et les paramètres expérimentaux ont dû être optimisés afin de générer un aérosol ayant une concentration en particules reproductible dans le temps.

Pour répondre à ces objectifs, il a été nécessaire :

- Ø d'optimiser les caractéristiques du générateur d'aérosol (débits de génération, durée de génération, valeur de la fréquence...) pour obtenir des masses et des concentrations massiques de l'ordre de grandeur de celles mesurées dans l'air ambiant,
- Ø de développer une méthode de pesée des filtres externes en s'appuyant sur les méthodes de pesées développées par le LNE,
- Ø de tester différentes balances de précision pour déterminer la balance la plus adaptée aux essais réalisés en termes de répétabilité des mesures,
- Ø de déterminer la répétabilité et la reproductibilité dans le temps de la masse de particules générées sur le filtre externe pour des conditions opératoires définies (fréquence, débit et durée).

Les essais réalisés sur le filtre externe montrent que les masses de particules délivrées par le générateur de particules sont répétables et reproductibles dans le temps : les valeurs de répétabilité et de reproductibilité dans le temps sont de l'ordre de celles de la balance de précision.

Ces résultats semblent donc montrer que le PALAS Aerosol Generator GFG-1000 présente de bonnes caractéristiques métrologiques en termes de répétabilité et de reproductibilité dans le temps.

Par contre, au moment de réaliser les essais sur le TEOM, ce dernier a présenté des dysfonctionnements, ce qui a conduit à une immobilisation de l'appareil chez le fabricant pendant un mois. Après réparation du TEOM, les essais ont pu reprendre et ont consisté à injecter les particules générées par le générateur d'aérosol sur le filtre du TEOM.

Les premiers résultats montrent un colmatage du filtre par les particules délivrées par le PALAS Aerosol Generator GFG-1000, ce qui va conduire à des modifications dans la procédure de génération mise en œuvre.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2007

En 2007, le LNE propose de finaliser la procédure d'étalonnage du TEOM consistant à comparer la concentration mesurée par le TEOM et celle pesée sur un filtre externe après avoir optimisé la procédure de génération des particules sur le filtre du TEOM.

Une fois cette procédure finalisée, il est proposé une validation de la méthode d'étalonnage développée dans cette étude en vue de transférer la méthode d'étalonnage dans les laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (Niveaux 2) afin de mettre en place une éventuelle "chaîne d'étalonnage" pour le raccordement des mesures effectuées par le TEOM.

Cette validation consistera à :

- Ø **étudier le comportement du PALAS Aerosol Generator GFG-1000 dans le temps,**
- Ø **déterminer la répétabilité et la reproductibilité** sur une période longue de la procédure d'étalonnage,
- Ø **tester les différents aspects pratiques de la procédure d'étalonnage** en termes d'utilisation par les niveaux 2,
- Ø **faire une première analyse économique pour la mise en œuvre de la procédure dans les niveaux 2.**

4. COLLABORATION

- Ø MEDAD, ADEME
- Ø Fabricants

5. DUREE DES TRAVAUX

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

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ø Christophe Sutour (coordinateur)
- Ø Ana Surget, Tatiana Macé