

**LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA  
QUALITE DE L'AIR**

**MISE EN PLACE D'UNE CHAINE NATIONALE  
D'ETALONNAGE POUR LA POLLUTION  
PARTICULAIRE EN MASSE**

**ETUDE MENEES SUR UN TEOM 1400a (suite)**

**Catherine Perrot, Tatiana Macé**

**Réf. LNE : C524J20**

**Décembre 1999**

# SOMMAIRE

	Page	
1. OBJECTIF GENERAL		1
2. RAPPELS DU MATERIEL UTILISE ET DE SON PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	1	
2.1. SCHEMA DU TEOM 1400A	1	
2.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	2	
3. DETERMINATION DE LA "DUREE DE VIE" D'UN FILTRE ETALON	2	
3.1. OBJECTIF	2	
3.2. PROTOCOLE D'ESSAI	2	
3.3. DESCRIPTIF DU MODE OPERATOIRE		3
3.4. RESULTATS	3	
3.5. INTERPRETATION DES RESULTATS		10
3.6. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DE REPRODUCTIBILITE SUR LA CONSTANCE DE REGLAGE $K_0$ AUDIT	12	
3.7. CONCLUSION	13	

<b>4.</b>	<b>ETALONNAGE DU TEOM 1400A PAR LA METHODE AU CHLORURE DE SODIUM</b>	<b>14</b>
<b>4.1.</b>	<b>OBJECTIF</b>	<b>14</b>
<b>4.2.</b>	<b>PRINCIPE</b>	<b>14</b>
<b>4.3.</b>	<b>MODE OPERATOIRE</b>	<b>14</b>
<b>4.4.</b>	<b>VERIFICATION DE LA LINEARITE DU TEOM 1400A ET DE LA CONSTANTE DE REGLAGE <math>K_0</math></b>	<b>16</b>
<b>4.5.</b>	<b>ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA MICROBALANCE PENDANT LES DIFFERENTES ETAPES DE L'EXPERIMENTATION</b>	<b>22</b>
<b>4.6.</b>	<b>ETUDE COMPARATIVE ENTRE LA MASSE TOTALE VRAIE ET CELLE LUE SUR LE TEOM</b>	<b>25</b>
<b>4.7.</b>	<b>ETUDE DE LA DERIVE DE LA MASSE TOTALE LUE SUR LE TEOM 1400A</b>	<b>29</b>
<b>4.8.</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>31</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	

## **1. OBJECTIF GENERAL**

La mise en place de chaînes d'étalonnage nationale dans le domaine de la pollution particulaire en masse nécessite de connaître les performances (réglage, linéarité...) des appareils utilisés, en l'occurrence des TEOM 1400a.

Une première étude sur ce type d'appareil avait déjà été menée auparavant et fait l'objet d'une partie du rapport de Juillet 1998. Cette étude devait alors être poursuivie de la façon suivante : étude des matériaux composant les filtres étalons actuellement vendus par le fabricant du TEOM 1400a ; fabrication de nouveaux filtres étalons dont la masse serait raccordée à l'étalon de référence du LNE ; étude de la linéarité du TEOM 1400a avec ces nouveaux filtres étalons, de masses voisines de 80, 83 et 85 mg.

Après réflexions et essais complémentaires, il est apparu que l'étude précédente visant à étudier les performances du TEOM 1400a devait être poursuivie suivant deux axes :

- La première partie consiste à déterminer la durée de vie des filtres étalons actuellement vendus par le fabricant, après utilisations successives, de façon à pouvoir statuer sur leur qualité et sur la fabrication (ou non) de nouveaux filtres étalons,
- La deuxième partie porte sur l'étalonnage du TEOM 1400a en utilisant la méthode allemande au chlorure de sodium.

## **2. RAPPELS DU MATERIEL UTILISE ET DE SON PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT**

Le TEOM 1400a, servant à cette étude, est un prêt du réseau de mesure ARSQA de REIMS (appareil neuf).

### **2.1. SCHEMA DU TEOM 1400A**

Le TEOM 1400a est constitué d'un rack électronique et d'une microbalance.

## 2.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le cœur du TEOM est une microbalance utilisant un élément conique oscillant à sa fréquence naturelle. Un filtre est placé au sommet du corps oscillant. Les particules déposées sur le filtre, augmentent la masse du système oscillant, produisant une décroissance de la fréquence naturelle d'oscillation. Cette variation de fréquence est traitée en continu et convertie en variation de masse. Dans ce système de balance, la fréquence d'oscillation obéit à l'équation suivante :

$$f = \sqrt{K_o/m}$$

Avec : f la fréquence (s<sup>-1</sup>)  
K<sub>o</sub> la constante propre à l'élément oscillant (g/s<sup>2</sup>)  
m la masse collectée (g)

La variation de la masse correspondant au changement de fréquence peut s'exprimer par la relation :

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

Avec : f<sub>1</sub> la fréquence d'oscillation après collection (s<sup>-1</sup>)  
f<sub>0</sub> la fréquence d'oscillation initiale (s<sup>-1</sup>)  
K<sub>o</sub> la constante propre à l'élément oscillant (g/s<sup>2</sup>)  
dm la masse collectée (g)

Le schéma du principe de fonctionnement est représenté en annexe 1.

## 3. DETERMINATION DE LA "DUREE DE VIE" D'UN FILTRE "ETALON"

### 3.1. OBJECTIF

L'objectif est de déterminer la "durée de vie" des filtres "étalons", après utilisations successives.

### 3.2. PROTOCOLE D'ESSAI

Dans cette étude, tout comme dans la précédente, la tête de prélèvement PM10, n'est pas utilisée.

Trois filtres de collection ont été choisis de façon aléatoire, parmi une dizaine. Par commodité, ils porteront les lettres A, B et C.

Six séries d'essais sont alors effectuées et la masse conventionnelle des filtres est mesurée entre chaque série.

Chaque série d'essai se déroule de la façon suivante :

- \* pesée initiale des filtres
- \* série de 10 essais (A,B et C - puis A, B et C, ..., 10 fois de suite)
- \* pesée des filtres
- \* série de 5 essais (A,B et C - puis A, B et C, ..., 5 fois de suite) ] ce \*
- \* pesée des filtres ] 4 fois
- \* série de 10 essais (A,B et C - puis A, B et C, ..., 10 fois de suite)
- \* pesée des filtres

La fréquence à vide ( $f_0$ ), la fréquence avec filtre ( $f_1$ ) et la constante de réglage expérimentale ( $K_0$  audit) sont relevées.

**N.B.:** Certaines précautions sont prises lors du transfert des filtres "étalons" vers la Division "Métrologie des Masses, Volumes, Masses Volumiques et Instruments de pesage" du LNE, afin d'éviter leur humidification (utilisation d'un dessiccateur).

### 3.3. DESCRIPTIF DU MODE OPERATOIRE

- a) MENU PRINCIPAL (menu affiché dès la mise en marche du rack électronique).
- b) Touche MAIN/STATUS.
- c) Touche STEP SCREEN (Mode S).
  - Position curseur sur  $K_0$  CONFIRMATION.
  - STEP SCREEN.
  - Position curseur sur Filt Wght.
  - Entrer la pesée du filtre.
  - ENTER pour validation.
  - Position curseur sur Fréquence.
- d) Retirer le filtre de collection protégeant le corps oscillant.
- e) Déclenchement du chronomètre dès le voyant CHECK STATUS éteint (Températures et Débits corrects) ~ 15 à 20 secondes après la fermeture de la porte de la microbalance.
- f) Les 15 minutes passées, mémoriser la fréquence à vide en appuyant sur la touche LAST FIRST.
- g) Installer le filtre de collection retenu, sur le corps oscillant.
- h) Répéter les étapes e) et f).
- i) Noter les 2 fréquences  $f_0$  et  $f_1$ .
- j) Appuyer sur MAIN/STATUS pour revenir au MENU PRINCIPAL, de façon à vérifier les paramètres température, débits et noise.
- k) Répéter de a) à j) pour multiplier les mesures.

### 3.4. RESULTATS

Les résultats expérimentaux obtenus avec le filtre A, sont regroupés dans les tableaux 1 et 2 ; ceux avec le filtre B, dans les tableaux 3 et 4; et ceux avec le filtre C, dans les tableaux 5 et 6.

Les pesées, correspondants aux masses conventionnelles, ont été effectuées par la Division "Métrologie des Masses, Volumes, Masses Volumiques et Instruments de pesage" du LNE (cf. un exemple de rapport de pesée de filtre COFRAC/LNE en annexe 2).

Date	# Essai	Fréquence à vide (s <sup>-1</sup> )	Fréquence avec filtre (s <sup>-1</sup> )	Résultat des pesées en cours d'essai (mg)	K <sub>O</sub> audit (1) (g/s <sup>2</sup> )	K <sub>O</sub> audit (2) (g/s <sup>2</sup> )
08/04/1999	1	321,79113	246,56475	<b>81,098</b> [81,093-81,103]	11941	inchangé
08/04/1999	2	321,78805	246,99281		12042	"
09/04/1999	3	321,79244	247,10897		12069	"
12/04/1999	4	321,80053	247,29321		12112	"
13/04/1999	5	321,80648	247,38250		12133	"
13/04/1999	6	321,80599	247,39013		12135	"
14/04/1999	7	321,80612	247,46350		12152	"
15/04/1999	8	321,80419	247,40916		12140	"
15/04/1999	9	321,80877	247,28976		12111	"
16/04/1999	10	321,81298	247,39796		12136	"
<b>Moyenne:</b>		<b>321,80167</b>	<b>247,22928</b>		<b>12097</b>	<b>inchangé</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00837</b>	<b>0,27583</b>		<b>65</b>	<b>"</b>
19/04/1999	11	321,81680	247,39863	<b>81,100</b> [81,100-81,105]	12136	12136
19/04/1999	12	321,81677	247,45526		12150	12149
20/04/1999	13	321,81646	247,39845		12136	12136
20/04/1999	14	321,81860	247,46826		12153	12152
20/04/1999	15	321,81854	247,54505		12171	12171
<b>Moyenne:</b>		<b>321,81743</b>	<b>247,45313</b>		<b>12149</b>	<b>12149</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00105</b>	<b>0,06050</b>		<b>14</b>	<b>14</b>
21/04/1999	16	321,81826	247,17095	<b>81,103</b> [81,098-81,108]	12087	12081
21/04/1999	17	321,82165	247,30950		12115	12114
22/04/1999	18	321,81826	247,34216		12122	12122
22/04/1999	19	321,82116	247,38380		12132	12132
22/04/1999	20	321,82397	247,31765		12116	12116
<b>Moyenne:</b>		<b>321,82066</b>	<b>247,30481</b>		<b>12114</b>	<b>12113</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00243</b>	<b>0,08022</b>		<b>17</b>	<b>19</b>

Tableau 1 : Résultats expérimentaux du filtre A

(1) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée du filtre obtenue avant la série d'essais

(2) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée initiale soit 81,098 mg

Date	# Essai	Fréquence à vide (s <sup>-1</sup> )	Fréquence avec filtre (s <sup>-1</sup> )	Résultat des pesées en cours d'essai (mg)	K <sub>O</sub> audit (1) (g/s <sup>2</sup> )	K <sub>O</sub> audit (2) (g/s <sup>2</sup> )
26/04/1999	21	321,82479	247,46598	<b>81,102</b> [81,097-81,107]	12152	12151
26/04/1999	22	321,82809	247,36418		12127	12126
26/04/1999	23	321,82434	247,45167		12148	12148
26/04/1999	24	321,82571	247,34149		12122	12121
27/04/1999	25	321,82705	247,40531		12137	12136
<b>Moyenne:</b>		<b>321,82600</b>	<b>247,40573</b>		<b>12137</b>	<b>12136</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00156</b>	<b>0,05384</b>		<b>13</b>	<b>13</b>
28/04/1999	26	321,82659	247,19732	<b>81,099</b> [81,094-81,104]	12087	12087
28/04/1999	27	321,82928	247,44599		12146	12146
29/04/1999	28	321,82949	247,31910		12115	12115
29/04/1999	29	321,82934	247,21821		12095	12091
29/04/1999	30	321,83105	247,13479		12071	12071
<b>Moyenne:</b>		<b>321,82915</b>	<b>247,26308</b>		<b>12103</b>	<b>12102</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00161</b>	<b>0,12185</b>		<b>29</b>	<b>29</b>
10/05/1999	31	321,83059	247,31611	<b>81,065</b> [81,060-81,070]	12110	12115
11/05/1999	32	321,82910	247,26672		12098	12103
11/05/1999	33	321,83334	247,35502		12119	12124
11/05/1999	34	321,82974	247,44818		12141	12146
11/05/1999	35	321,83615	247,53034		12160	12165
11/05/1999	36	321,83438	247,35818		12119	12124
12/05/1999	37	321,83013	247,43167		12137	12142
12/05/1999	38	321,83639	247,42767		12136	12141
12/05/1999	39	321,83654	247,33758		12114	12119
12/05/1999	40	321,83193	247,38702		12126	12131
<b>Moyenne:</b>		<b>321,83283</b>	<b>247,38585</b>	<b>81,060</b> [81,055-81,065]	<b>12126</b>	<b>12131</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00292</b>	<b>0,07580</b>		<b>18</b>	<b>10</b>
				<b>Moyenne générale:</b>	<b>12121</b>	<b>12121</b>
				<b>Moyenne des écart-types:</b>	<b>26</b>	<b>26</b>

Tableau 2 : Résultats expérimentaux du filtre A (suite)

(1) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée du filtre obtenue avant la série d'essais

(2) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée initiale soit 81,098 mg



Date	# Essai	Fréquence à vide (s <sup>-1</sup> )	Fréquence avec filtre (s <sup>-1</sup> )	Résultat des pesées en cours d'essai (mg)	K <sub>O</sub> audit (1) (g/s <sup>2</sup> )	K <sub>O</sub> audit (2) (g/s <sup>2</sup> )
08/04/1999	1	321,79003	247,81304	<b>79,597</b> [79,592-79,602]	12012	inchangé
08/04/1999	2	321,79394	247,90335		12033	"
09/04/1999	3	321,79641	247,45678		11927	"
12/04/1999	4	321,80072	247,66766		11976	"
13/04/1999	5	321,80715	247,90603		12032	"
13/04/1999	6	321,80453	247,86059		12022	"
14/04/1999	7	321,80847	248,18865		12100	"
15/04/1999	8	321,80908	247,91227		12034	"
15/04/1999	9	321,80798	248,14047		12089	"
16/04/1999	10	321,81280	248,16687		12094	"
<b>Moyenne:</b>		<b>321,80311</b>	<b>247,90157</b>		<b>12032</b>	<b>inchangé</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00750</b>	<b>0,22903</b>		<b>54</b>	<b>"</b>
19/04/1999	11	321,80111	248,35717	<b>79,601</b> [79,596-79,606]	12142	12142
19/04/1999	12	321,81787	248,19903		12102	12102
20/04/1999	13	321,81958	248,19169		12100	12100
20/04/1999	14	321,81774	248,26123		12117	12117
20/04/1999	15	321,81878	248,36933		12143	12143
<b>Moyenne:</b>		<b>321,81502</b>	<b>248,27569</b>		<b>12121</b>	<b>12121</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00781</b>	<b>0,08448</b>		<b>21</b>	<b>21</b>
21/04/1999	16	321,81844	248,30538	<b>79,606</b> [79,601-79,611]	12128	12127
21/04/1999	17	321,82214	248,32363		12132	12131
22/04/1999	18	321,82299	248,35549		12140	12139
22/04/1999	19	321,81851	248,41082		12154	12153
22/04/1999	20	321,82019	248,53326		12183	12182
<b>Moyenne:</b>		<b>321,82045</b>	<b>248,38572</b>		<b>12147</b>	<b>12146</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00207</b>	<b>0,09168</b>		<b>22</b>	<b>22</b>
26/04/1999	21	321,82952	248,23480	<b>79,604</b> [79,599-79,609]	12110	12109
26/04/1999	22	321,82916	248,36181		12141	12140
26/04/1999	23	321,82873	248,27482		12120	12119
26/04/1999	24	321,82650	248,18284		12098	12097
27/04/1999	25	321,82690	248,30233		12126	12125
<b>Moyenne:</b>		<b>321,82816</b>	<b>248,27132</b>		<b>12119</b>	<b>12118</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00137</b>	<b>0,06768</b>		<b>16</b>	<b>16</b>

Tableau 3 : Résultats expérimentaux du filtre B

(1) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée du filtre obtenue avant la série d'essais

(2) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée initiale soit 79,597 mg

Date	# Essai	Fréquence à vide (s <sup>-1</sup> )	Fréquence avec filtre (s <sup>-1</sup> )	Résultat des pesées en cours d'essai (mg)	K <sub>O</sub> audit (1) (g/s <sup>2</sup> )	K <sub>O</sub> audit (2) (g/s <sup>2</sup> )
28/04/1999	26	321,82824	248,28416	<b>79,603</b> [79,598-79,608]	12122	12121
28/04/1999	27	321,82778	248,26814		12118	12117
29/04/1999	28	321,83044	248,23141		12109	12108
29/04/1999	29	321,82803	248,31530		12129	12128
29/04/1999	30	321,83111	248,36885		12142	12141
<b>Moyenne:</b>		<b>321,82912</b>	<b>248,29357</b>			<b>12124</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00154</b>	<b>0,05181</b>		<b>12</b>	<b>12</b>
10/05/1999	31	321,83453	248,35055	<b>79,596</b> [79,591-79,601]	12136	12136
11/05/1999	32	321,83401	248,26953		12117	12117
11/05/1999	33	321,83145	248,20736		12102	12102
11/05/1999	34	321,83337	248,25108		12112	12112
11/05/1999	35	321,83435	248,36315		12139	12139
11/05/1999	36	321,83236	248,29327		12122	12123
12/05/1999	37	321,83328	248,22973		12107	12107
12/05/1999	38	321,83639	248,24095		12109	12110
12/05/1999	39	321,83465	248,32788		12131	12131
12/05/1999	40	321,83074	248,33094		12132	12132
<b>Moyenne:</b>		<b>321,83351</b>	<b>248,28644</b>		<b>79,594</b> [79,589-79,599]	<b>12121</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00166</b>	<b>0,05458</b>		<b>13</b>	<b>13</b>
<b>Moyenne générale:</b>					<b>12111</b>	<b>12110</b>
<b>Moyenne des écart-types:</b>					<b>23</b>	<b>23</b>

Tableau 4 : Résultats expérimentaux du filtre B (suite)

(1) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée du filtre obtenue avant la série d'essais

(2) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée initiale soit 79,597 mg

Date	# Essai	Fréquence à vide (s <sup>-1</sup> )	Fréquence avec filtre (s <sup>-1</sup> )	Résultat des pesées en cours d'essai (mg)	K <sub>0</sub> audit (1) (g/s <sup>2</sup> )	K <sub>0</sub> audit (2) (g/s <sup>2</sup> )
08/04/1999	1	321,78576	247,31884	<b>79,155</b> [79,150-79,160]	11830	inchangé
08/04/1999	2	321,79562	247,51947		11876	"
09/04/1999	3	321,79504	247,50521		11872	"
12/04/1999	4	321,80682	247,90072		11964	"
13/04/1999	5	321,80297	247,97940		11984	"
13/04/1999	6	321,80505	247,63131		11901	"
14/04/1999	7	321,81130	248,17742		12030	"
15/04/1999	8	321,81289	247,93231		11971	"
15/04/1999	9	321,81268	248,09997		12011	"
16/04/1999	10	321,81387	248,09889		12011	"
<b>Moyenne:</b>		<b>321,80420</b>	<b>247,81635</b>		<b>11945</b>	<b>inchangé</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00942</b>	<b>0,29898</b>		<b>70</b>	<b>"</b>
19/04/1999	11	321,81314	248,23880	<b>79,160</b> [79,155-79,165]	12045	12044
19/04/1999	12	321,81457	248,05581		12001	12001
20/04/1999	13	321,81808	247,55250		11882	11881
20/04/1999	14	321,81573	248,12808		12018	12018
20/04/1999	15	321,82000	248,31971		12064	12063
<b>Moyenne:</b>		<b>321,81630</b>	<b>248,05898</b>		<b>12002</b>	<b>12001</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00275</b>	<b>0,30068</b>		<b>71</b>	<b>71</b>
21/04/1999	16	321,81787	248,21502	<b>79,160</b> [79,155-79,165]	12039	12038
21/04/1999	17	321,81762	248,11648		12015	12015
22/04/1999	18	321,81777	248,28794		12056	12056
22/04/1999	19	321,82189	248,19982		12035	12034
22/04/1999	20	321,82431	248,15390		12024	12023
<b>Moyenne:</b>		<b>321,81989</b>	<b>248,19463</b>		<b>12034</b>	<b>12033</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00305</b>	<b>0,06503</b>		<b>16</b>	<b>16</b>
26/04/1999	21	321,82803	248,16708	<b>79,159</b> [79,154-79,164]	12026	12026
26/04/1999	22	321,82415	248,02755		11993	11993
26/04/1999	23	321,82415	248,34811		12070	12069
26/04/1999	24	321,82742	248,18069		12029	12029
27/04/1999	25	321,82592	248,21014		12037	12036
<b>Moyenne:</b>		<b>321,82593</b>	<b>248,18671</b>		<b>12031</b>	<b>12031</b>
<b>Ecart-type:</b>		<b>0,00180</b>	<b>0,11440</b>		<b>28</b>	<b>27</b>

Tableau 5 : Résultats expérimentaux du filtre C

(1) K<sub>0</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée du filtre obtenue avant la série d'essais

(2) K<sub>0</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée initiale soit 79,155 mg

Date	# Essai	Fréquence à vide (s <sup>-1</sup> )	Fréquence avec filtre (s <sup>-1</sup> )	Résultat des pesées en cours d'essai (mg)	K <sub>O</sub> audit (1) (g/s <sup>2</sup> )	K <sub>O</sub> audit (2) (g/s <sup>2</sup> )
28/04/1999	26	321,82809	248,32008	<b>79,157</b> [79,152-79,162]	12063	12062
28/04/1999	27	321,82705	248,20454		12035	12035
29/04/1999	28	321,82809	248,28155		12053	12053
29/04/1999	29	321,82992	248,26556		12049	12049
29/04/1999	30	321,83026	248,09704		12009	12009
<b>Moyenne:</b> <b>Ecart-type:</b>		<b>321,82868</b> <b>0,00136</b>	<b>248,23375</b> <b>0,08702</b>			<b>12042</b> <b>21</b>
10/05/1999	31	321,83413	248,16784	<b>79,150</b> [79,145-79,155]	12024	12025
11/05/1999	32	321,83389	248,29222		12054	12055
11/05/1999	33	321,83355	248,23843		12041	12042
11/05/1999	34	321,83117	247,83473		11945	11946
11/05/1999	35	321,83166	248,33081		12064	12064
11/05/1999	36	321,83282	247,86300		11952	11953
12/05/1999	37	321,83163	248,28472		12053	12053
12/05/1999	38	321,83648	248,22785		12038	12039
12/05/1999	39	321,83322	248,28756		12053	12054
12/05/1999	40	321,83578	247,80516		11938	11939
<b>Moyenne:</b> <b>Ecart-type:</b>		<b>321,83343</b> <b>0,00175</b>	<b>248,13323</b> <b>0,21136</b>		<b>79,150</b> [79,145-79,155]	<b>12016</b> <b>50</b>
<b>Moyenne générale:</b>					<b>12012</b>	<b>12007</b>
<b>Moyenne des écart-types:</b>					<b>43</b>	<b>43</b>

Tableau 6 : Résultats expérimentaux du filtre C (suite)

(1) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée du filtre obtenue avant la série d'essais

(2) K<sub>O</sub> audit est calculé en prenant pour dm la pesée initiale soit 79,155 mg

### 3.5. INTERPRETATION DES RESULTATS

#### 3.5.1. Sur la constante de réglage $K_0$ audit

Filtre	$\bar{f}_0$ (s <sup>-1</sup> ) $u_{f0}$	$\bar{f}_1$ (s <sup>-1</sup> ) $u_{f1}$	$\overline{K_0 \text{ audit}}$ (g/s <sup>2</sup> ) $u_{K_0 \text{ audit}}$	Ecart absolu entre $K_0$ actuel et $K_0$ audit (%)
A	321,82129 0,00299	247,34031 0,11134	12121 26	<b>0,6</b>
B	321,82156 0,00366	248,23572 0,09654	12111 23	<b>0,6</b>
C	321,82141 0,00336	248,10394 0,17958	12012 43	<b>0,3</b>

Tableau 7 : Récapitulatif - Résultats moyennés de chaque filtre étalon

Les résultats obtenus montrent que :

- le TEOM 1400a est correctement réglé (écart d'au plus 0,6 % entre le  $K_0$  actuel et  $K_0$  audit),
- les constantes de réglage ( $K_0$  audit), calculées en fonction de chacune des pesées et celles obtenues en ne tenant compte que de la pesée initiale des filtres "étalons", sont globalement identiques (cf. tableaux 2, 4 et 6).  
En effet, les écarts sont au mieux égaux à 0% et au plus égaux à 0,04%.

**N.B.:** La constante de réglage  $K_0$ , apparaît sous 2 terminologies différentes dans le programme du TEOM 1400a. Il faut distinguer :

- d'une part, le  $K_0$  actuel, déterminé par le constructeur et mis en mémoire dans le programme qui, rappelons-le, sert à calculer la concentration de particules prélevées (il est égal à 12044 g/s<sup>2</sup> dans le cas du TEOM 1400a de l'ARSQA),
- et d'autre part, le  $K_0$  audit, déterminé expérimentalement, qui n'est qu'une indication du bon fonctionnement du corps oscillant de la microbalance. En effet, le % relatif entre ces deux grandeurs ne doit pas excéder 2,5%.



### 3.5.2. Sur la vérification de la masse conventionnelle des filtres "étalons" en cours d'essai

→ Filtre A

Vérification de la masse conventionnelle du filtre "étalon" A en cours d'essai.

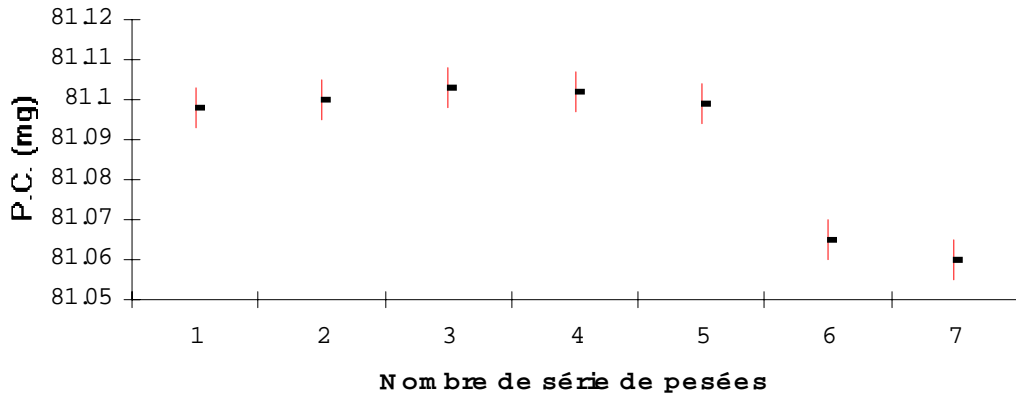


Figure 1 : Représentation graphique des différentes pesées du filtre A

→ Filtre B

Vérification de la masse conventionnelle du filtre "étalon" B en cours d'essai.

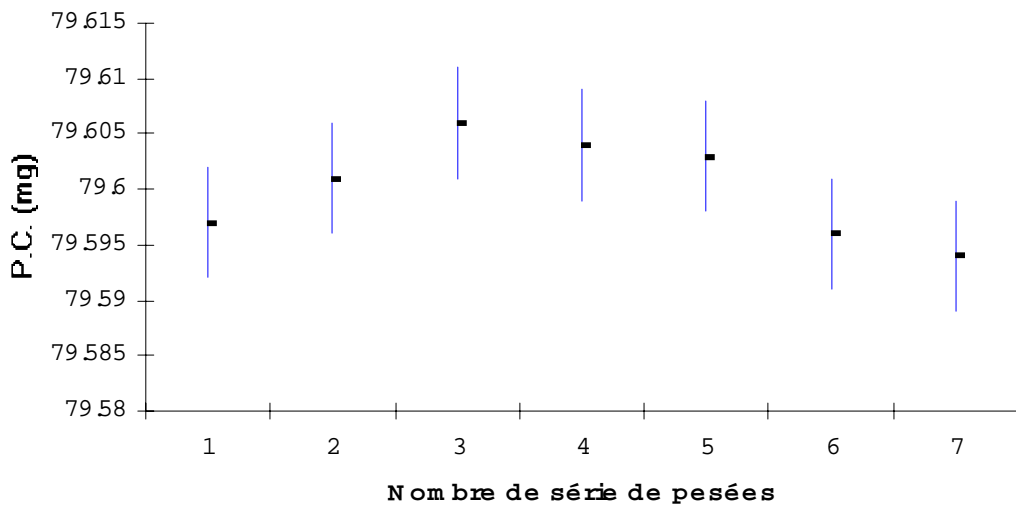


Figure 2 : Représentation graphique des différentes pesées du filtre B

→ Filtre C

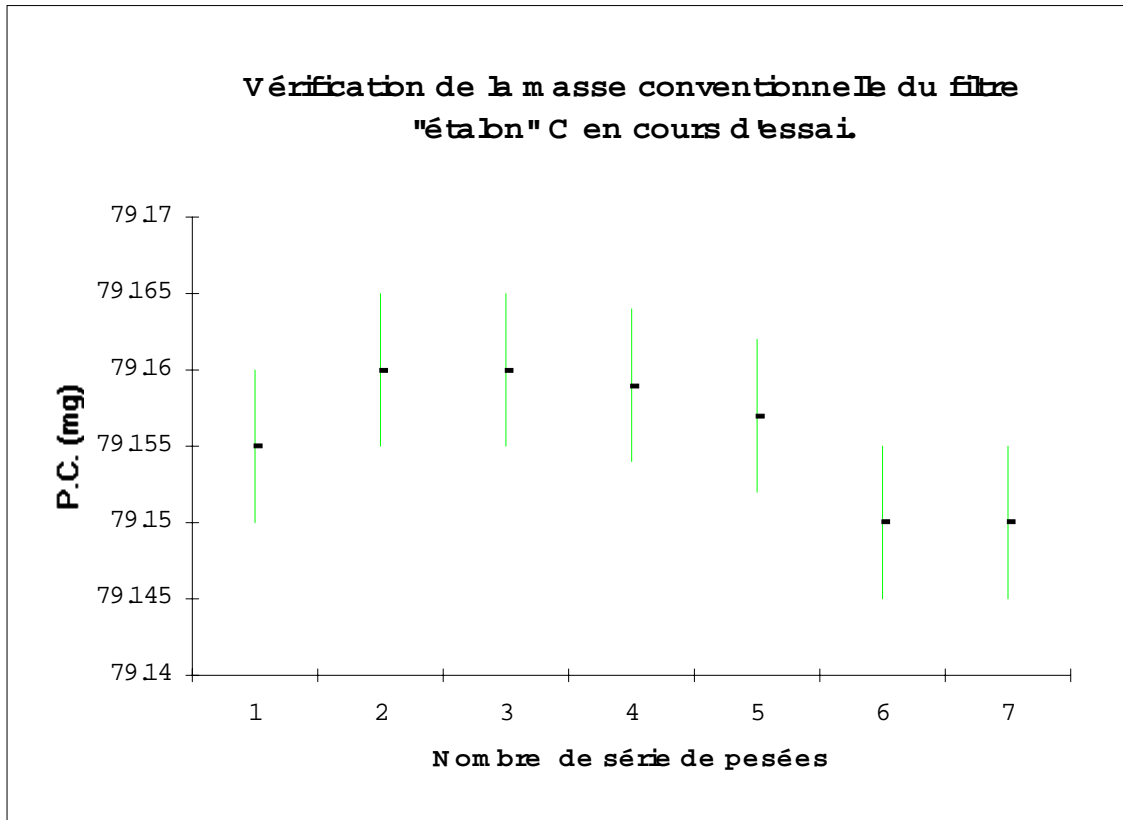


Figure 3 : Représentation graphique des différentes pesées du filtre C

Les 3 graphes sont quasiment superposables.

Pour le filtre A, on note une perte très nette de masse, après la 5<sup>o</sup> série; sans doute due à une altération de la surface du filtre lors des manipulations de transfert, qui n'a pas pu être décelée à l'œil nu lors de son observation.

### 3.6. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DE REPRODUCTIBILITE SUR LA CONSTANTE DE REGLAGE $K_0$ AUDIT

Cette estimation est calculée en appliquant la formule mathématique :

$$U \text{ reproductibilité } (K_0 \text{ audit}) = 2 \times \sqrt{u^2_{(K_0 \text{ audit})}}$$



Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après.

Filtre	$K_0$ audit (g/s <sup>2</sup> )	U repro.(K <sub>0</sub> audit) (g/s <sup>2</sup> )
A	12121	± 52
B	12111	± 46
C	12012	± 86

Tableau 8 : Estimation de l'incertitude élargie de reproductibilité sur le  $K_0$  audit

### 3.7. CONCLUSION

Cette étude a permis :

**1)** de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil en comparant le  $K_0$  actuel au  $K_0$  audit, par utilisation de 3 filtres "étalons" de masses connues. Les résultats montrent un écart d'**au plus 0,6%** du  $K_0$  actuel par rapport à la constante de réglage  $K_0$  actuel définie par le constructeur (cf. tableau 7).

**2)** de déterminer la "durée de vie" d'un filtre "étalon". Les résultats ont montré que la valeur du  $K_0$  audit restait pratiquement identique même après 40 utilisations successives d'un filtre "étalon". Toutefois, le nombre de **25 utilisations successives** d'un filtre "étalon" est conseillé à cause de problèmes mécaniques inhérents à la pose et à la dépose du filtre sur le corps oscillant (creusement central du filtre).

Certaines précautions sont à prendre, telles que :

- conservation du filtre à l'abri de la pollution particulaire et de l'humidité,
- vérification de la surface du filtre après chaque utilisation à l'aide d'une loupe,
- pose et enlèvement du filtre du corps oscillant avec précaution.

**3)** de montrer que pour qu'il y ait un écart important entre le  $K_0$  audit et le  $K_0$  actuel, le filtre doit être en état de dégradation avancée (d'autres facteurs peuvent intervenir dans le cas d'un mauvais fonctionnement de l'appareil tels que par exemple, une fêlure du corps oscillant).

## **4. ETALONNAGE DU TEOM 1400A PAR LA METHODE AU CHLORURE DE SODIUM**

### **4.1. OBJECTIF**

Dans le cadre de la mise en place d'une chaîne nationale d'étalonnage pour la pollution particulaire en masse, l'étude précédente, menée sur les filtres "étalons", ne suffisait pas à vérifier l'étalonnage du TEOM 1400a. Il a donc été utilisé la procédure d'étalonnage basée sur la méthode allemande au chlorure de sodium (NaCl), décrite par Ms Fissan et Haradecki, de l'Université Gerhard-Mercator de Duisburg.(cf. annexe 3).

Cette procédure d'étalonnage consiste à :

- vérifier la bonne linéarité du système, ainsi que la valeur de la constante de réglage  $K_O$ ,
- étudier le comportement de la microbalance pendant les différentes étapes de l'expérimentation,
- déterminer l'existence d'écarts entre la masse vraie et la masse affichée par le TEOM,
- vérifier la stabilité de la mesure de la masse totale en fin d'étalonnage.

### **4.2. PRINCIPE**

L'étalonnage consiste en des dépôts successifs de solution aqueuse de sel sur un filtre de collection, préalablement déposé sur le corps oscillant de la microbalance du TEOM 1400a.

Après totale évaporation du liquide, la quantité de NaCl restant sur le filtre, est relevée sur l'afficheur du TEOM (TM) et comparée à la masse "vraie" de NaCl contenue dans la prise d'essai de 10  $\mu$ l.

L'assèchement du sel est assuré par la température de la microbalance (50°C).

### **4.3. MODE OPERATOIRE**

La méthode d'étalonnage au NaCl décrite par les allemands (cf. article en annexe 3), prévoit d'effectuer des dépôts successifs de 10  $\mu$ l de solution saline, contenant chacun une quantité de sel voisine de 840  $\mu$ g.

Il nous a semblé intéressant :

- de mener en parallèle, des essais où les 10  $\mu$ l de solution déposés sur le filtre ne contenaient qu'une quantité de sel voisine de 100  $\mu$ g, de façon à se rapprocher des mesures réalisées dans l'air ambiant,
- d'effectuer ces essais d'une part dans une zone à empoussièremment non contrôlé (canne de prélèvement muni d'un filtre absolu), et d'autre part dans une zone à empoussièremment contrôlé (salle blanche du LNE - classe 10 selon la FS US 209 D ou ISO 4 selon ISO/DIS/14644-1 - sans filtre absolu en haut de la canne de prélèvement).

#### 4.3.1. Mode opératoire commun

- a) Préparation de la solution aqueuse de NaCl :
- des constituants de haute pureté sont utilisés : eau pour HPLC, propanol 1 pour analyses et NaCl cristallisé de pureté supérieure à 99,5 %,
  - le NaCl est préalablement séché dans un four chauffé à 120°C. Il est ensuite placé dans un dessiccateur, le temps nécessaire pour que le produit revienne à température ambiante,
  - le NaCl est pesé à l'aide d'une balance METTLER, de type AE 163, de précision  $10^{-4}$  g, étalonnée avec les masses étalons du LCSQA, raccordées aux références LNE,
  - dans une fiole jaugée de classe A, de 50 ml, on introduit le NaCl pesé, puis 2/3 d'eau. Après complète dissolution du sel, 5 ml de propanol sont ajoutés à l'aide d'une pipette jaugée à 1 trait, et le tout est complété au trait de jauge de la fiole avec de l'eau.

**N.B.** : La solution aqueuse de sel est constituée de : eau + propanol + NaCl cristallisé. La présence du propanol, alcool volatile à faible tension de vapeur, évite l'accumulation des cristaux de sel sur la surface du filtre, par imprégnation du dépôt sur cette dernière.

- b) Etapes expérimentales :
- en mode échantillonnage du TEOM, sont notés la fréquence initiale avec filtre ( $f_0$ ), la masse totale initiale ( $TM_0$ ), le bruit de fond (noise) par précaution, puis le temps  $t_0$  correspondant à l'arrêt des débits (autrement dit à l'arrêt de la pompe),
  - les 10  $\mu$ l de solution aqueuse saline sont alors rapidement déposés sur le filtre de collection, avec une micropipette Gilson P20 - 2/20  $\mu$ l, dont le volume d'essai a été préalablement vérifié. L'incertitude élargie de reproductibilité sur la masse de NaCl contenu dans les 10  $\mu$ l, est de  $\pm 1,3\%$ ,
  - au bout du temps  $t_1$  ( $t_0 + 40$  minutes), correspondant au temps d'évaporation complète de l'eau et du propanol, on remet la pompe en marche (restauration des débits),
  - l'alarme température s'allume, (AIR TEMP est supérieure à 50°C, processus normal), la température revient à la normale au bout d'un temps  $t_2$  ( $t_1 + 13$  à 15 minutes),
  - la valeur de TM est relevée au temps  $t_3$  ( $t_2 + 10$  minutes).

**Ces différentes étapes vont se répéter lors de chaque dépôt de solution aqueuse saline ( $t_3 = t_0$  du second dépôt de 10  $\mu$ l,  $TM_3 = TM_0$  ; et ainsi de suite jusqu'au dernier point de la série).**

**ATTENTION :** Lors de l'ouverture de la microbalance pour déposer les 10 µl de solution sur le filtre, **ne jamais appuyer sur la touche DATA STOP**. La fréquence initiale ( $f_0$ ) ne serait plus valide et les résultats seraient par conséquent inexploitable. Par contre, entre chaque essai de  $n$  dépôts, il faut utiliser cette touche (DATA STOP) puis la touche RUN ou F1 pour réinitialiser le tout.

**N.B. :**

1. Du fait de la vitesse de circulation de l'air à travers le filtre, la solution déposée sur le filtre génère des bulles qui crèvent rapidement, provoquant une perte de masse. Ceci peut également conduire à une contamination de l'élément vibrant, ce qui, du fait de l'hygroscopie importante du sel, peut provoquer une dépendance de la sonde en fonction de l'hygrométrie de l'air. Il faut donc réduire les débits jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de masse. Cependant, comme la méthode d'étalonnage est effectuée dans des conditions normales d'utilisation, les débits doivent être rétablis après complète évaporation du liquide.
2. Les temps  $t_1$  et  $t_3$  décrits dans la méthode allemande sont respectivement de 20 minutes et de 5 minutes. Les pré-essais nécessaires à la détermination des différents temps opératoires ont montré un décalage de ces 2 temps, (décalage supposé lié au comportement du TEOM utilisé). Ils ont été doublés.

#### 4.3.2. Modification apportée

a) Méthode allemande

La masse de NaCl doit être voisine de 4,2 g pour 50 ml de solution aqueuse, de manière à obtenir un dépôt de sel sur le filtre voisin de 840 µg.

b) Méthode allemande modifiée

La masse de NaCl est réduite à environ 0,5 g pour 50 ml de solution aqueuse, de manière à obtenir un dépôt de sel voisin de 100 µg.

Il sera ajouté un point initial correspondant au zéro expérimental (eau +propanol). La préparation de la solution "zéro" est effectuée de la façon suivante (utilisation du même type de fiole jaugée de 50 ml et de la même pipette jaugée, citées au a) du § 4.3.1.) :

- \* 45 ml d'eau pour HPLC,
- \* 5 ml de propanol 1 pour analyses.

#### 4.4. VERIFICATION DE LA LINEARITE DU TEOM 1400A ET DE LA CONSTANTE DE REGLAGE $K_0$

##### 4.4.1. Mode opératoire

Il est identique à celui décrit au paragraphe 4.3.

#### 4.4.2. Résultats expérimentaux

a) Selon la méthode allemande

Trois séries d'essais sont effectuées.

Un exemple d'une des trois droites d'étalonnage tracées,  $dm = f(1/f_1^2 - 1/f_0^2) \cdot 10^{-9}$ , est représenté ci-après.

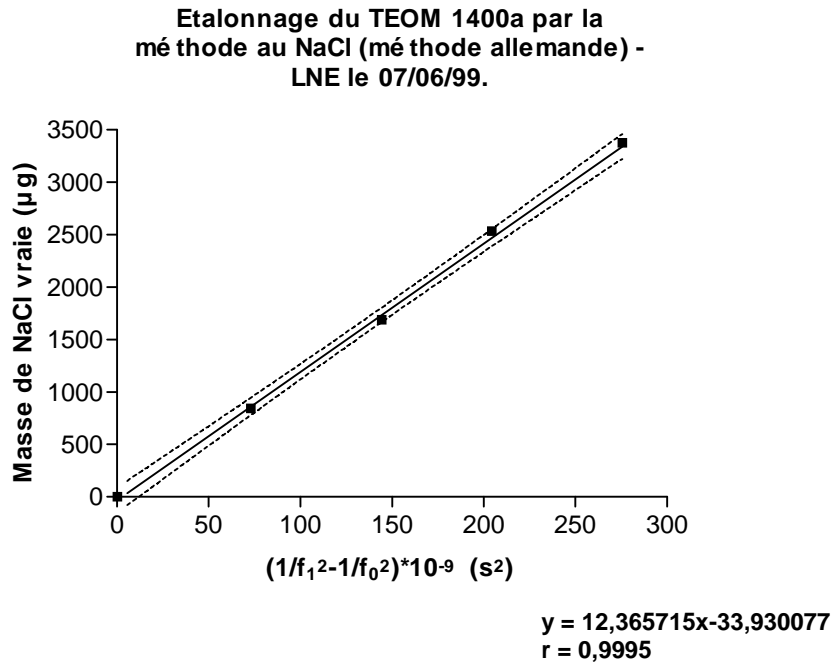


Figure 4 : Etalonnage du TEOM 1400a par la méthode au NaCl (méthode allemande)

Les valeurs expérimentales sont regroupées dans le tableau ci-après.

Date	$K_0$ audit ( $g/s^2$ )
03/06/1999	11870
07/06/1999	12366
15/06/1999	11748
<b>Moyenne</b>	<b>11995</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>327</b>
<b><math>U_{repr.}(K_0)</math></b>	<b>+/- 654</b>

Tableau 9 : Valeurs du  $K_0$  audit (méthode allemande)

b) Selon la méthode allemande modifiée induisant une pesée initiale de NaCl voisine de 0,5 g dans 50 ml

\* En zone à empoussièrément non contrôlé avec filtre absolu en haut de la canne  
de prélèvement :  
Six séries d'essais sont effectuées.  
Un exemple d'une des six droites d'étalonnage est montré ci-après.

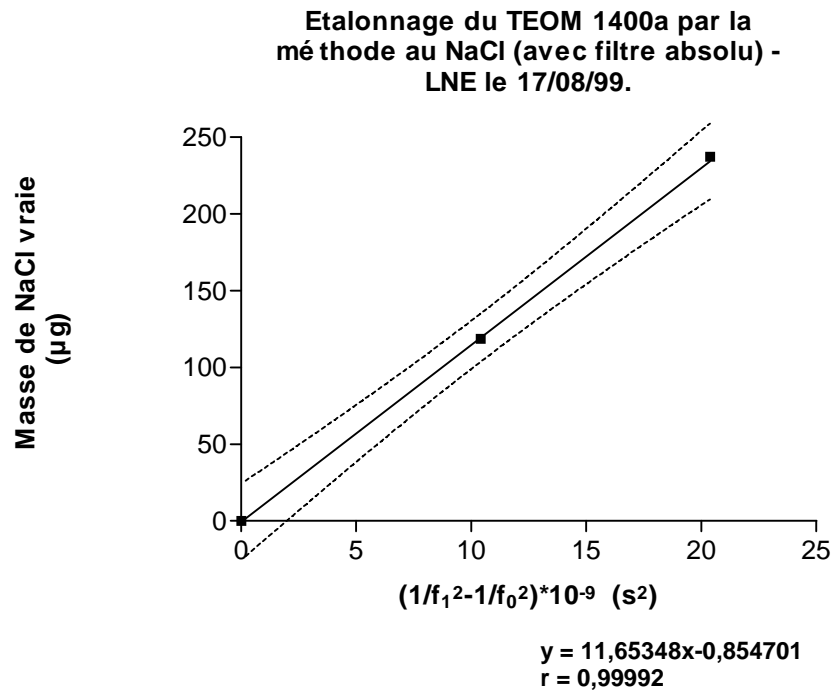


Figure 5 : Etalonnage du TEOM 1400a par la méthode allemande modifiée, en zone à empoussièrément non contrôlé

Les valeurs expérimentales sont regroupées dans le tableau suivant.

<b>Date</b>	<b>K<sub>0</sub> audit (g/s<sup>2</sup>)</b>
05/08/99	12218
06/08/99	11932
09/08/99	10984
10/08/99	11278
11/08/99	10821
12/08/99	11219
13/08/99	12531
16/08/99	12667
17/08/99	11654
18/08/99	11312
<b>Moyenne</b>	<b>11662</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>648</b>
<b>U<sub>repr.</sub>(K<sub>0</sub>)</b>	<b>+/- 1296</b>

Tableau 10 : Valeurs du K<sub>0</sub> audit (méthode allemande modifiée, en zone à empoussièrément non contrôlé)

- \* En zone à empoussièrément contrôlé (sans filtre absolu) :  
Trois séries d'essais sont effectuées.  
Un exemple d'une des trois droites est représenté ci-après.



**Etalonnage du TEOM 1400a par la  
méthode au NaCl (salle blanche) - LNE le  
17/09/99.**

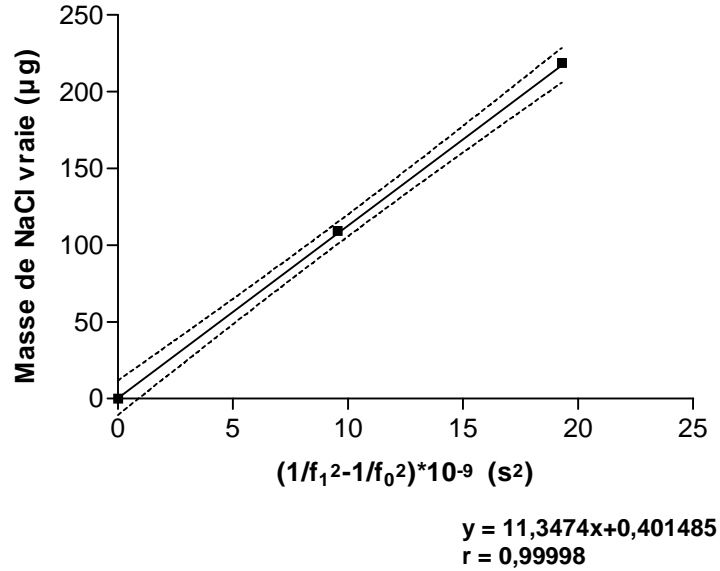


Figure 6 : Etalonnage du TEOM 1400a par la méthode allemande modifiée, en salle blanche

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

Date	$K_0$ audit ( $g/s^2$ )
26/08/99	11587
16/09/99	12059
17/09/99	11347
<b>Moyenne</b>	<b>11664</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>362</b>
<b><math>U_{repr.}(K_0)</math></b>	<b>+/- 724</b>

Tableau 11 : Valeurs du  $K_0$  audit (méthode allemande modifiée, en salle blanche)

#### 4.4.3. Interprétation des résultats

a) Sur la linéarité du TEOM

Au regard des résultats expérimentaux, les coefficients de régression des droites, proches de 1, montrent que la linéarité du TEOM 1400a est vérifiée et ce dans tous les cas étudiés.

b) Sur la constante de réglage expérimentale ( $K_O$  audit)

Méthode utilisée	$\overline{K_O \text{ audit}}$ (g/s <sup>2</sup> )	$U_{\text{repro}}$ (g/s <sup>2</sup> )	Ecart entre $K_{O\text{audit}}$ et $K_{O\text{actuel}}$
Méthode allemande (dépôt de sel sur filtre proche de 840 µg)	11995	654	- 0,4%
Méthode allemande modifiée (dépôt de sel sur filtre proche de 100 µg) - zone à empous- sièrement non contrôlé (avec filtre absolu en haut canne de prélèvement)	11662	1296	- 3,2%
Méthode allemande modifiée (dépôt de sel sur filtre proche de 100 µg) - zone à empous- sièrement contrôlé (salle blanche - sans filtre absolu en haut canne de prélèvement)	11664	724	- 3,2%

Tableau 12 : Récapitulatif des résultats expérimentaux de la constante de réglage  $K_O$

Ce tableau montre que les constantes de réglage expérimentales ( $K_O$  audit) ne sont pas significativement différentes entre elles et ne sont pas significativement différentes du  $K_O$  actuel (=  $K_O$  constructeur), compte-tenu des incertitudes élargies de reproductibilité.

La constante de réglage ( $K_O$  actuel) est donc maintenue à sa valeur initiale de 12044 g/s<sup>2</sup>.

Quoi qu'il en soit, un dépôt 8 fois plus important donne un  $K_O$  audit plus proche du  $K_O$  actuel (=  $K_O$  constructeur). En effet, l'écart par rapport au  $K_O$  actuel est de 0,4% pour la

première série d'essais alors que pour la deuxième et la troisième séries d'essais, les écarts par rapport au  $K_O$  actuel sont de 3,2%.

#### 4.5. ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA MICROBALANCE PENDANT LES DIFFERENTES ETAPES DE L'EXPERIMENTATION

##### 4.5.1. Mode opératoire

Il est identique à celui décrit au paragraphe 4.3, avec en plus, la notation de la valeur de la masse totale (TM) affichée par le TEOM, toutes les 5 minutes.

##### 4.5.2. Résultats expérimentaux

La représentation graphique des résultats étant très voisine quelles que soient les méthodes utilisées (méthode allemande et méthode allemande modifiée), il ne sera montré ici, que l'une d'entre elles (cf. page suivante, figure 7).

##### 4.5.3. Interprétation des résultats

a) \* Dès les 10  $\mu$ l de solution "zéro" ou de solution aqueuse saline déposés sur le filtre, on observe une augmentation de TM jusqu'à une valeur maximale (TM max). Cette valeur est atteinte au bout d'environ 15 minutes (il est rappelé que la pompe est arrêtée - phase d'évaporation du liquide), puis TM diminue.

\* Au temps  $t_1$ , l'évaporation est complète, on remet la pompe en marche, TM diminue toujours jusqu'à une valeur minimale (TM min). Cette valeur est atteinte quelques minutes avant la fin de l'alarme température (AIR TEMP), correspondant au temps  $t_2$ .

\* Au temps  $t_3$ , la valeur de la masse totale TM est notée.

b) La figure 7 fait apparaître pour le "zéro" (eau + propanol), une masse totale résiduelle non négligeable.

Plusieurs hypothèses sont alors formulées pour tenter d'expliquer ce phénomène, à savoir :

1. Pollution particulaire à l'ouverture de la microbalance lors du dépôt des 10  $\mu$ l sur le filtre de collection. Cette explication semble peu probable, puisque les résultats expérimentaux obtenus en salle blanche ne différaient pas des autres.

2. Insuffisance du temps d'évaporation. Là encore, les résultats obtenus lors des pré-essais menés afin de déterminer le temps d'évaporation  $t_1$  (20, 40 et 55 minutes), laissaient apparaître ce résiduel. De ce fait, le temps d'évaporation adopté n'en est pas la raison.

3. Les solutions d'eau et de propanol n'ont pas une pureté suffisante.

Dix séries d'essais de 3 dépôts successifs de 10  $\mu$ l de solution eau + propanol ont été effectuées et traitées selon le mode opératoire pré-cité au § 4.3.

Étalonnage du TEOM 1400a par NaCl (3 points), effectué en salle propre - Le 26/08/99.

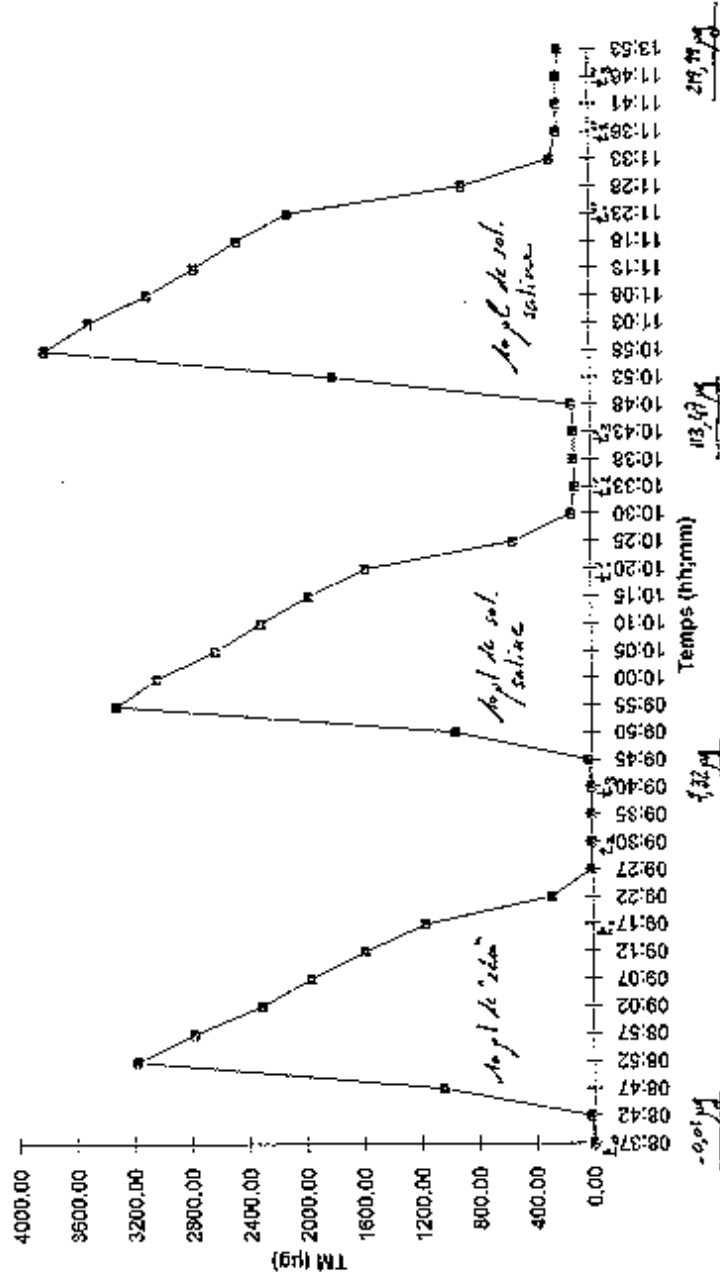


Figure 7: Représentation graphique du comportement de la microbalance pendant l'échantillonnage, soit à chaque départ de No pl sur le filtre de collection.

Les résultats de ces essais sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Ecart entre le 1er et le 2ième dépôt des 10 µl (µg) ( TM2)	Ecart entre le 1er et le 3ième dépôt des 10 µl (µg) (TM3)
22/07/1999	+ 3,32	+ 3,86
17/08/1999	+ 3,45	+ 4,51
18/08/1999	+ 2,37	+ 3,93
19/08/1999	+ 3,22	+ 3,94
20/08/1999	+ 3,43	+ 3,06
25/08/1999	+ 2,37	+ 3,49
23/09/1999	+ 4,86	+ 6,07
01/10/1999	+ 4,01	+ 1,90
05/10/1999	+ 1,75	+ 1,82
07/10/1999	+ 1,80	+ 3,91
11/10/1999	+ 0,35	+ 6,60
<b>Moyenne :</b>	<b>+ 2,81</b>	<b>+ 3,92</b>
<b>Ecart-type :</b>	<b>1,24</b>	<b>1,47</b>

Tableau 13 : Résultats expérimentaux obtenus sur des solutions "zéro"

Là encore, les résultats expérimentaux tendent à montrer que la pureté de l'eau et du propanol utilisés, n'est pas la cause de ce résiduel.

En effet, si c'était le cas, on constaterait que la valeur de la masse totale (TM) du second dépôt sur le filtre, serait le double de la première valeur, et que celle du troisième dépôt, le triple de la première ( $TM_2 = 2*TM_1$ , et  $TM_3 = 3*TM_1$ ). Or, ce n'est pas du tout le cas.

**4.** Influence de l'arrêt et de la remise des débits sur la masse totale lue (TM).  
Les temps expérimentaux décrits dans le mode opératoire sont inchangés. Les valeurs des TM sont toujours relevées toutes les 5 minutes. **La seule différence essentielle** réside dans le fait qu'il n'y a **aucune intervention de l'opérateur sur le filtre**, soit aucun dépôt de solution aqueuse.

Les essais menés en zones à empoussièremment non contrôlé et contrôlé sont représentés en pages suivantes (figures 8 et 9). Les résultats montrent que le tracé des courbes est identique, seule la pente ramenant à la valeur initiale est différente. Avec le filtre absolu, le retour à TM0 est plus chaotique mais il est atteint au bout de 5 heures, ce qui est loin d'être le cas sans filtre absolu, en salle blanche.

#### **4.5.4. Conclusion**

Le résiduel est donc vraisemblablement lié au comportement du TEOM. Il en sera tenu compte dans l'étude suivante.

### **4.6. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LA MASSE TOTALE VRAIE ET CELLE LUE SUR LE TEOM 1400A**

#### **4.6.1. Mode opératoire**

Il est identique à celui décrit au § 4.3.

Seule la méthode allemande modifiée a été retenue pour ce comparatif.

#### **4.6.2. Résultats expérimentaux**

Les résultats sont reportés dans les tableaux 14 et 15. Le premier regroupe les résultats des échantillonnages (en trois points : "zéro" - solution saline - solution saline) traités en zone à empoussièremment non contrôlé (avec filtre absolu en haut de la canne de prélèvement), le second, ceux traités en zone à empoussièremment contrôlé (sans filtre absolu).

Influence de l'arrêt et de la remise des débits sur la masse totale (aucune intervention - utilisation d'un filtre absolu en haut de la canne de prélèvement. Le 23/07/99.

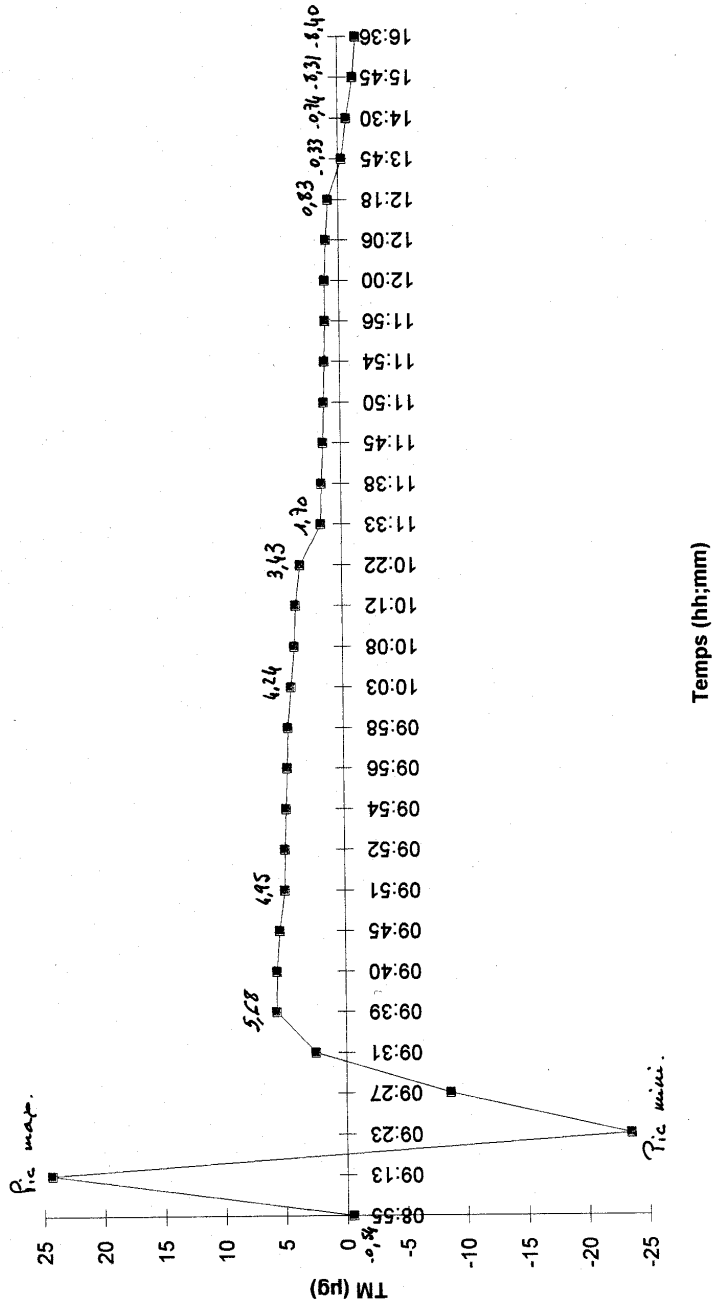


Figure 8 : Influence de l'arrêt et de la remise des débits sur TM. (zone à empoussiérement non contrôlé, avec filtre absolu en haut de la canne de prélèvement).



Influence de l'arrêt et de la remise des débits sur la masse totale (aucune intervention - essai fait en salle propre) - Le 24/08/99.

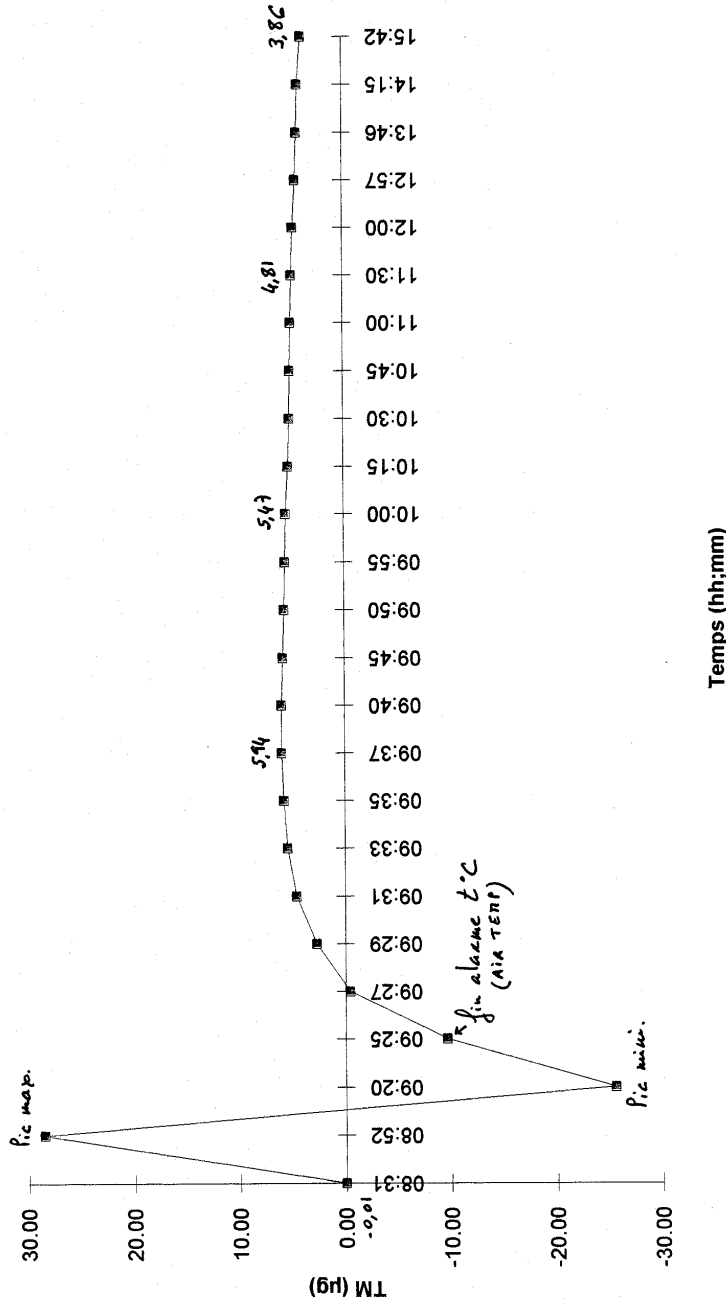


Figure 9: Influence de l'arrêt et de la remise des débits sur TM. (zone à empoussièrer contrôlée, nous filtré adolo ci haut de la cause de pollutionnement).

Date	Masse de NaCl vraie (µg)	Masse de NaCl lue sur TEOM, corrigée du résiduel (µg)	Coefficient de régression	Ecart entre masse vraie et masse lue (%)
05/08/1999	0 104,41 208,82	0 98,73 201,90	0,99992	- 5,4 - 3,3
06/08/1999	0 104,41 208,82	0 101,67 206,87	0,99995	- 2,6 - 0,9
09/08/1999	0 130,83 261,66	0 137,87 282,97	0,99989	+ 5,4 + 8,1
10/08/1999	0 130,83 261,66	0 138,24 275,51	0,999998	+ 5,7 + 5,3
11/08/1999	0 102,15 204,30	0 111,16 223,50	0,999996	+ 8,8 + 9,4
12/08/1999	0 102,15 204,30	0 105,86 215,37	0,99995	+ 3,6 + 5,4
13/08/1999	0 112,30 224,60	0 107,53 211,86	0,99996	- 4,3 - 6,8
16/08/1999	0 108,85 217,70	0 97,32 202,95	0,9997	- 10,6 - 6,8
17/08/1999	0 118,71 237,42	0 122,45 241,40	0,99997	+ 3,2 + 1,7
18/08/1999	0 101,93 203,86	0 107,87 213,05	0,99997	+ 5,8 + 4,5
26/08/1999	0 102,31 204,62	0 103,33 208,74	0,99998	+ 1,0 + 2,0
16/09/1999	0 104,05 208,10	0 95,51 203,69	0,9994	- 8,2 - 2,1
17/09/1999	0 109,45 218,90	0 112,04 228,37	0,99994	+ 2,4 + 4,3

**Tableau 14 :** Comparaison entre la masse de NaCl vraie et celle lue sur le TEOM 1400a. Echantillonnages effectués en zone à empoussièrement non contrôlé, avec filtre absolu en haut de la canne de prélèvement.

- Dépôt de sel voisin de 100 µg : **Moyenne1 des écarts = 0,37%**  
**s1 = 6 %**  
**U1 repro. = 12 %**
- Dépôt de sel voisin de 200 µg : **Moyenne2 des écarts = 1,6%**  
**s2 = 5,3 %**  
**U2 repro. = 11 %**

#### 4.6.3. Interprétation des résultats expérimentaux

- Comme le calcul  $(\text{Moyenne1} + \text{Moyenne2}) / 2$  donne une valeur inférieure à 1%, on peut en conclure qu'il n'y a pas d'erreur systématique de lecture.
- Par contre, l'incertitude élargie de reproductibilité sur la lecture de la masse totale qui est déterminée par la formule mathématique  $2 \times \sqrt{(s1^2 + s2^2)} / 2$ , est très élevée : sa valeur est de **12%**.
- Pour les écarts négatifs par rapport à la masse totale attendue, deux explications peuvent être avancées :
  1. il y a eu perte de NaCl soit lors de la préparation de la solution aqueuse saline, soit lors de la remise des débits,
  2. la quantité de résiduel sur le filtre après complète évaporation serait surévaluée.
- Pour les écarts positifs, une explication peut être retenue : celle où la quantité de résiduel sur le filtre après complète évaporation serait sousévaluée.

#### 4.7. ETUDE DE LA DERIVE DE LA MASSE TOTALE LUE SUR LE TEOM 1400A

##### 4.7.1. Mode opératoire

Il consiste, après avoir relevé le dernier TM de l'échantillonnage, à laisser le TEOM en fonctionnement sur le mode 4 (mode échantillonnage) sans aucune autre intervention si ce n'est celle de relever deux fois par jour (matin - soir), la valeur du TM, le tout sur une période de trois semaines.

Cette étude a été menée en salle propre.

##### 4.7.2. Résultats expérimentaux

Les résultats sont représentés sur la figure 10.

TEOM 1400a - dérive et stabilité de la masse totale - du 26/08/99 au 15/09/99. (essai effectué en salle propre).

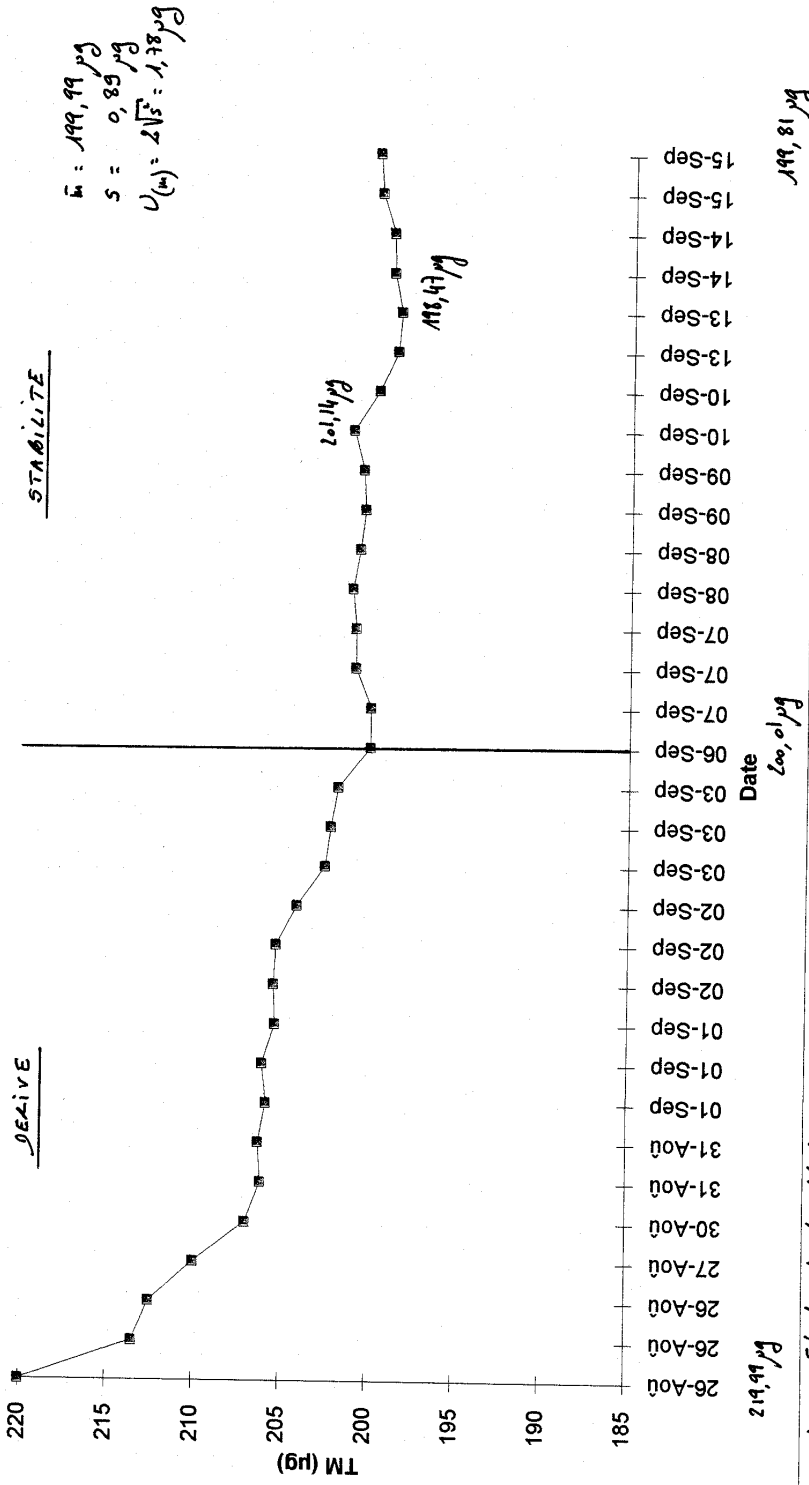


Figure No: Etude de la dérive de la masse totale Cmc sur le TEOM 1400a.

#### 4.7.3. Interprétation des résultats

La figure 10 comporte deux parties distinctes :

- une partie que l'on qualifiera de dérive de la valeur du TM, s'écoulant sur une période de 11 jours,
- une partie que l'on qualifiera de stabilité de la valeur du TM, à partir du 12<sup>ième</sup> jour jusqu'à la fin de l'étude, soit 9 jours plus tard.

#### 4.8. CONCLUSION

- La méthode allemande d'étalonnage au NaCl (dépôt de 840 µg de sel) donne de bons résultats (0,4% d'écart /  $K_0$  actuel) mais avec cependant une incertitude élargie de reproductibilité élevée ( $U_{repro.} = \pm 654 \text{ g/s}^2$ ).  
Alors que la méthode allemande modifiée (dépôt de 100 µg de sel) génère des écarts beaucoup plus importants (3,2% d'écart /  $K_0$  actuel), avec des incertitudes élargies de reproductibilité toujours élevées ( $U_{repro.} = \pm 1296 \text{ g/s}^2$  en zone à empoussièremment non contrôlé et  $U_{repro.} = \pm 724 \text{ g/s}^2$  en zone à empoussièremment contrôlé).
- La méthode allemande au NaCl, qu'elle soit modifiée ou non, permet de vérifier la bonne linéarité du TEOM 1400a.
- Aucune erreur systématique de lecture de la masse totale (TM) n'est constatée mais cette même lecture présente une **incertitude élargie de reproductibilité de  $\pm 12\%$** . Cette incertitude élargie de reproductibilité sur la masse totale lue sur l'afficheur du TEOM 1400a englobe l'incertitude de reproductibilité sur la prise d'essai délivrée sur le filtre de collection ( $\pm 1,3\%$ ), l'incertitude de reproductibilité sur le zéro (résiduel) et l'incertitude liée à la stabilité de la mesure (non quantifiable par la méthode utilisée).

#### 5. CONCLUSION GENERALE

- Le tableau ci-après résume les résultats obtenus sur la vérification de la constante de réglage.

	Utilisation de filtres étalons	Utilisation de la méthode allemande au NaCl
Ecart entre le $K_0$ audit et le $K_0$ actuel	0,5%	0,4%
Incertitude élargie de reproductibilité sur le $K_0$ audit (Urepro. $K_0$ audit)	64 g/s <sup>2</sup>	654 g/s <sup>2</sup>

Tableau 15 : Vérification de la constante de réglage - Récapitulatif des résultats obtenus lors des 2 études

Les écarts entre le  $K_0$  audit et le  $K_0$  actuel, déterminés lors des deux études de ce rapport, ne sont pas très différents (cf tableau 15).

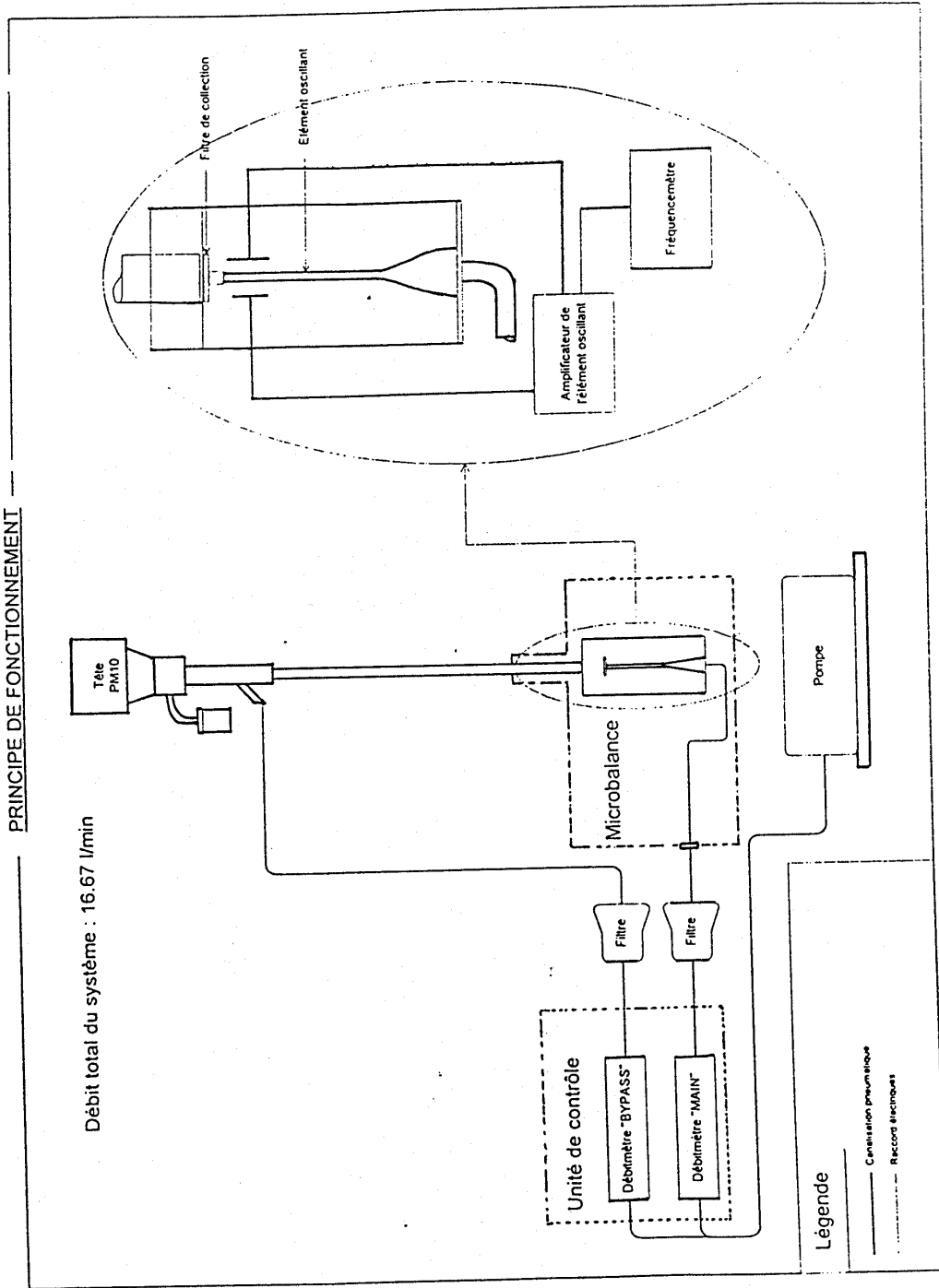
Par contre, l'incertitude élargie de reproductibilité sur le  $K_0$  audit obtenue avec l'utilisation de filtres étalons est environ 10 fois moins importante que celle obtenue par utilisation de la méthode allemande au NaCl.

La vérification de la constante de réglage  $K_0$  par l'utilisation de filtres étalons est donc préférée à celle de la méthode allemande au NaCl.

**N.B.:** Le nombre de **25 utilisations successives** d'un filtre "étalon" est conseillé à cause de problèmes mécaniques inhérents à la pose et à la dépose du filtre sur le corps oscillant (creusement central du filtre).

- L'utilisation de filtres étalons ne permettant que de vérifier la constante de réglage  $K_0$ , la méthode allemande au NaCl peut être retenue comme méthode d'étalonnage du TEOM 1400a.
- La lecture de la masse totale (TM) s'accompagne d'une incertitude élargie de reproductibilité de  $\pm 12\%$ , ce qui aura des conséquences majeures dans l'expression finale de la concentration massique des particules prélevées (sujet d'étude futur...). Cette incertitude étant à la fois liée à la méthode au NaCl utilisée et au TEOM 1400a lui-même, il serait souhaitable de déterminer l'élément prépondérant en adoptant une méthodologie plus appropriée pour la détermination de l'écart entre la masse vraie déposée sur le filtre et la masse lue sur l'afficheur du TEOM 1400a.

# ANNEXE 1





**ANNEXE 2**

Dossier 9011483- Document 006- Page 1/3

## RAPPORT DE PESEE

**Demandeur :** LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS  
CMI / UT 38  
1 rue Gaston Boissier  
75724 PARIS Cedex 15

**Date de la demande :** 30 Mars 1999

**Objet :** Pesée de filtres

**Identification des échantillons :** A, B et C

**La reproduction du présent document n'est autorisée que sous sa forme intégrale.  
Il comporte 3 pages.**

ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTERE INDUSTRIEL ET COMMERCIAL

SIEGE SOCIAL - LABORATOIRES DE PARIS  
1, rue Gaston Boissier - 75724 Paris Cedex 15  
Tél. : 01 40 43 37 00 - Fax : 01 40 43 37 37

LABORATOIRES DE TRAPPES  
29, avenue Roger Hennequin - 78197 Trappes Cedex  
Tél. : 01 30 69 10 00 - Fax : 01 30 69 12 34

E-mail : info@lne.fr  
Siret 313 320 244 00012  
NAF 743 B



Dossier 9011483- Document 006- Page 2/3

**1. DESCRIPTION DES PIÈCES**

Trois filtres constitués de verre tissé, d'aluminium et de matière plastique, de valeur nominale 80 mg environ.

**2. IDENTIFICATION DES PIÈCES**

La boîte contenant les pièces porte un marquage individuel en face de chacune d'elles.

Dans le tableau de résultats les pièces sont identifiées par leur marquage.

**3. METHODE**

Les pièces sont pesées par comparaison à des masses étalons de travail raccordées aux masses de référence du laboratoire.

**4. RESULTATS**

Les résultats des pesées sont donnés par la valeur conventionnelle des étalons de masse qui équilibrent les pièces pesées dans un air de masse volumique égale à  $(1,185 \pm 0,001) \text{ g.dm}^{-3}$  à la température de  $(20,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$  et une humidité relative de  $(50 \pm 5) \%$ .

Le tableau de la page suivante donne ces résultats avec l'incertitude élargie associée.

Les incertitudes élargies sont calculées avec un facteur d'élargissement  $k$  égal à 2. Elles tiennent compte des différentes sources d'incertitudes, étalons de référence, moyens d'étalonnage, conditions d'environnement, contribution de l'instrument étalonné, répétabilité.



Date des pesées : 23 Avril 1999

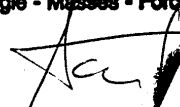
Pesées réalisées par : Serge TARD

IDENTIFICATION DE LA PIECE	RESULTAT DE LA PESEE	INCERTITUDE ELARGIE (k = 2)
A	81,101 7 mg	$\pm 0,005 0$ mg
B	79,604 0 mg	$\pm 0,005 0$ mg
C	79,158 8 mg	$\pm 0,005 0$ mg

5. OBSERVATIONS

Ces résultats correspondent à la quatrième pesée des filtres.

Paris, le 23 Avril 1999

Le Chef de la Division  
Métrologie - Masses - Forces  
  
André GOSSET



Le responsable de l'étalonnage



Serge TARD

Les résultats mentionnés ne sont applicables qu'aux échantillons, aux produits ou aux matériels soumis au LNE et tels qu'ils sont définis dans le présent document.



# Vergleich unterschiedlicher Kalibriermethoden für den Sensor eines TEOM<sup>®</sup>-Meßgerätes

J. Horodecki, H. Fißan

## ANNEXE 3

5

**Zusammenfassung** Das TEOM<sup>®</sup> (Tapered Element Oscillating Microbalance)-Meßgerät erlaubt die quasi-kontinuierliche Erfassung von Partikelmassen bzw. Partikelmassenkonzentrationen in Gasen. Es wird zur Messung von Schwebstaubmassenkonzentrationen am Arbeitsplatz und in der Außenluft, insbesondere in Immissionsmeßnetzen vieler Überwachungsinstitutionen eingesetzt. Die in einem auf ein Schwingungselement aufgesetzten Filter abgeschiedenen Partikel bewirken eine Frequenzänderung des Schwingers. Der Zusammenhang zwischen der Änderung der niedergeschlagenen Partikelmasse und der Frequenzänderung wird einkalibriert. Die vom Gerätehersteller verwendete Methode zur Massenkalisierung des TEOM<sup>®</sup>-Sensors zeichnet sich durch ihre Einfachheit und problemlose Umsetzung aus, basiert aber auf einigen Annahmen, die zu Fehlern führen können. Im Rahmen dieser Arbeit wird die vom Gerätehersteller verwendete Kalibriermethode zwei weiteren gegenübergestellt, die diese Annahmen vermeiden. Der Vergleich der verschiedenen Methoden der Massenkalisierung des TEOM<sup>®</sup>-Sensors zeigt keine wesentlichen Unterschiede, womit die Anwendbarkeit der bisher vom Hersteller eingesetzten Kalibriermethode weiterhin gerechtfertigt ist.

### *Comparison of different methods for calibrating sensors used in TEOM<sup>®</sup>-measuring instruments*

**Abstract** The TEOM<sup>®</sup> (Tapered Element Oscillating Microbalance) measuring instrument is conceived for the quasi-continuous detection of particles and particle concentrations in gases. Many institutions in charge of immission control use the instrument for measuring suspended dust concentrations both at the workplace and in the outside air. The oscillation frequency of an oscillating element equipped with a filter changes due to particle deposit on the filter medium. The relation between particle mass deposited and frequency change is calibrated. This calibration method used by the manufacturer of the device is most easy to understand and apply; it is, however, based on some presumptions which may lead to mistakes. The authors compare this approach to two other calibration methods avoiding such presumptions. No significant differences can be shown for the three TEOM<sup>®</sup> sensor calibration methods. Consequently, the calibration method used by the manufacturer is fully acceptable.

## 1

### Einleitung

Der Einsatz automatisch messender Geräte zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentrationen in der Außenluft nimmt entsprechend den ständig wachsenden Anforderungen an unsere Luftqualität an Bedeutung zu. Hohe Belastungen sind oft nur von kurzer Dauer und von der am Tage häufig

wechselnden Windrichtung abhängig. Die Erfassung von Belastungsspitzen kurzer Zeitdauer erfordert eine empfindliche und zumindest quasi-kontinuierliche Meßtechnik. Die Massenkonzentration in  $\mu\text{g}$  Partikelmasse pro  $\text{m}^3$  Außenluftvolumen ist ein in den VDI-Richtlinien vorgeschriebenes Maß zur Erfassung der Immissionskonzentrationen von Schwebstaub. Sie kann mit Hilfe der in der VDI-Richtlinie 2463 [1] beschriebenen gravimetrischen Verfahren erfolgen. Die laborintensive Filterwägung nach langen Sammelzeiten erlaubt keine kontinuierliche Messung. Für die quasi-kontinuierliche Erfassung der Massenkonzentrationen des Schwebstaubes bietet das TEOM<sup>®</sup> eine Alternative zu den ebenfalls in der VDI-Richtlinie 2463 beschriebenen radiometrischen Meßverfahren.

Die mit Schwebstaub beladene Außen- oder Innenluft wird im TEOM<sup>®</sup> durch ein Filter geleitet, das auf ein Schwingungselement aufgesetzt ist. Die im Filter abgeschiedenen Partikel bewirken eine Frequenzänderung des Schwingers, die in einem festen Zusammenhang zu der im Filter abgeschiedenen Partikelmasse steht. Zur Bestimmung dieses Zusammenhangs muß prinzipiell eine bekannte Partikelmasse auf das Filter unter Meßbedingungen aufgegeben und der durch die Aufgabe bedingten Frequenzänderung zugeordnet werden. Eine nicht unter Meßbedingungen durchführbare, aber einfache Methode zur Massenkalisierung des TEOM<sup>®</sup>-Sensors besteht in der Aufgabe einer vorgewogenen Masse (hier einer vorgewogenen Filterpatrone) direkt auf das Schwingungselement und deren Vergleich mit der angezeigten Frequenz [5]. Während dieses Kalibriervorgangs kommt es zu unerwünschten Effekten wie zur Verschiebung des Schwerpunktes des Schwingers und zur Veränderung der Strömungsverhältnisse am Filter bzw. am Schwingstab. Bei einer Belegung des Filters mit Partikeln während eines Meßvorgangs treten diese Effekte nicht auf.

Die Qualität der Kalibrierung eines TEOM<sup>®</sup>-Sensors ist ein grundlegender Schritt auf dem Weg, die Massenkonzentration der Partikel in der Außen- und Innenluft präzise zu erfassen. Im Folgenden werden daher weitere Kalibriermethoden untersucht, die die bei der einfachen, vom Hersteller eingesetzten Kalibriermethode getroffenen Annahmen, daß mögliche Schwerpunktverschiebungen und veränderte Strömungsverhältnisse usw. keine Rolle spielen, vermeiden. Ziel dieser Arbeit ist, die Aussagefähigkeit der vom Gerätehersteller bisher eingesetzten Methode zur Massenkalisierung des Sensors zu überprüfen.

## 2

### TEOM<sup>®</sup>-Meßgerät

Das TEOM<sup>®</sup> 1400 a setzt sich aus zwei Hauptkomponenten zusammen: der Meßeinheit und der Steuer- und Kontrolleinheit. Die Meßeinheit besteht aus einem Probenahmesystem, einer Komponente zur Aerosolkonditionierung, einem Sensor zur Partikelmassendetektion und einer Einrichtung zu seiner Ansteuerung. Die Steuer- und Kontrolleinheit bein-

Dipl.-Ing. Jacek Horodecki, Prof. Dr.-Ing. Heinz Fißan  
Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg, FB 9/Prozeß- und  
Aerosolmeßtechnik, Bismarckstr. 61, D-47057 Duisburg

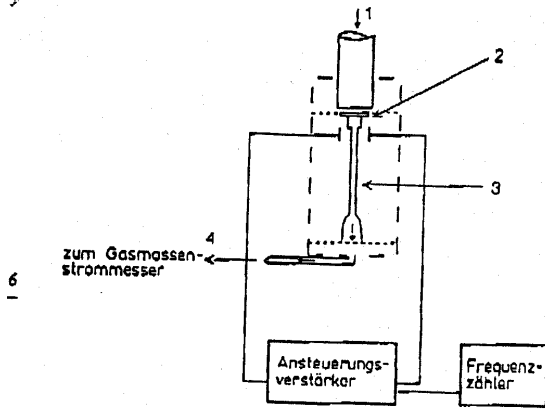


Bild 1. Schematische Darstellung des TEOM®-Sensors. 1 Schwebstaub-beladene Luft, 2 Filterpatrone mit Glasfaserfilter, 3 Schwingstab (Tapered element), 4 zum Gasmassenstrommesser

hält im wesentlichen ein Mikroprozessorsystem, Gasmassenstrommesser und Netzgeräte. Während des Meßvorgangs sorgt eine Pumpe für die Aufrechterhaltung des Gasmassenstroms im Meßgerät, dessen Stabilität durch den Einsatz des Gasmassenstrommessers gesichert ist. Die zu untersuchende schwebstaubbeladene Luft wird über das Probenahmesystem mit einem Volumenstrom von z.B. 3 l/min angesaugt und zum Sensor weitergeleitet (Bild 1). Die im Aerosol enthaltenen Partikeln werden im Glasfaserfilter, das ein Bestandteil einer auswechselbaren Filterpatrone ist, abgeschieden. Die Glasfasern des eingesetzten Filters sind mit Teflon beschichtet, was die Wasseraufnahme im Filter besonders während eines Meßvorgangs bei hohen Feuchten reduziert. Die Filterpatrone wird auf einen am Ende konischen, röhrenförmigen Schwingstab (Tapered Element) aufgesetzt. Der Schwingstab, das Kernelement des Sensors, ist am unteren Ende starr montiert, während das obere Ende mit der aufgesetzten Filterpatrone frei schwingen kann (Bild 1). Durch eine kontinuierliche Anregung führt der Schwingstab eine Schwingung mit konstanter Amplitude in der Eigenfrequenz aus, die in Echtzeit angezeigt wird. Eine Temperatur-Regelungseinheit sorgt durch Aufheizung des röhrenförmigen Ansaugsystems und der Filter- und Schwingstabumgebung für eine konstante, bis zu 50 °C einstellbare Temperatur des angesaugten Volumenstroms bis zum Filter.

### 3 Kalibrierung

Die Kalibrierung ist die Gesamtheit aller Maßnahmen zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen dem Ausgangssignal und der zu messenden Größe. Eine korrekte Kalibrierung wird im stationären Zustand nach Abschätzung des Einflusses der Drift- und Hystereseerscheinungen auf den Ablauf des Kalibriervorgangs durchgeführt. Sie ist immer bei Herstellung, Eignungsprüfung oder nach Eingriffen, die zu einer Änderung der Verfahrenskenngrößen führen können, erforderlich [2].

**3.1 Meßbedingungen bei der Kalibrierung des TEOM®-Sensors**  
Eine vollständige Kalibrierung des TEOM®-Meßgerätes umfaßt für die einwandfreie Bestimmung der Massenkonzentration neben einer Massenkalibrierung des Sensors die Kalibrierung des Volumenstroms. Bei jeder Massenkalibrierung des Sensors wurde daher die Temperatur und der Druck der

Umgebungsluft weitgehendst konstant gehalten. Um vergleichbare Meßbedingungen bei der Massenkalibrierung des Sensors zu sichern, wurde darüber hinaus die Innentemperatur des TEOM® auf 50 °C eingestellt. Während der Kalibrierung wurde partikelfreie Laborluft bei ca. 23 °C und 30% bis 40% relativer Feuchte verwendet.

### 3.2 Kalibrierung des TEOM®-Sensors

Der Schwingstab mit aufgesetzter Filterpatrone (TEOM®-Sensor) stellt einen ungedämpften harmonischen Oszillator [3] dar. Zwischen der Schwingfrequenz ( $f$ ) und der wirksamen Masse des gesamten Schwingensystems ( $m$ ) gilt die Beziehung:

$$m = \frac{K_0}{f^2} \quad (1)$$

Die während der Probenahme auf dem Filter abgeschiedene Partikelmasse ( $\Delta m$ ) ändert die Masse des Schwingensystems und somit seine Schwingfrequenz von  $f_0$  auf  $f_1$ . Es gilt die Beziehung:

$$K_0 = \frac{\Delta m}{\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2}} \quad (2)$$

$K_0$  = Kalibrierkonstante

Zur Kalibrierung des TEOM®-Sensors müssen bekannte Massen auf den Schwingstab des TEOM® bzw. auf die Oberfläche des auf den Schwingstab aufgesetzten Filters aufgebracht und die Frequenzänderung bestimmt werden. Bei Aufgabe unterschiedlicher Massen kann die Linearität des Zusammenhangs zwischen der zugeführten Masse  $\Delta m$  und dem Ausdruck  $1/f_1^2 - 1/f_0^2$  in der Gleichung (2) überprüft werden. Die Steigung der sich aus diesem Zusammenhang ergebenden Geraden ist gleich der Kalibrierkonstante  $K_0$ . Um die Linearität der Kalibrierfunktion des TEOM®-Sensors zu überprüfen, müssen mindestens drei Massendifferenzen mit zugehörigen Frequenzen bestimmt werden.

### 4 Methoden zur Kalibrierung des TEOM®-Sensors

Bei den drei im Folgenden vorgestellten Kalibriermethoden des TEOM®-Sensors werden Kalibriermassen verwendet, die auf unterschiedliche Art und Weise bestimmt bzw. aufgegeben werden. Für die Durchführung der ersten Kalibriermethode standen zwei TEOM-Meßgeräte (TEOM® 1 und TEOM® 2) zur Verfügung. Bei Durchführung der zweiten Kalibriermethode wurde das TEOM® 2 und bei der dritten Kalibriermethode das TEOM® 1 verwendet.

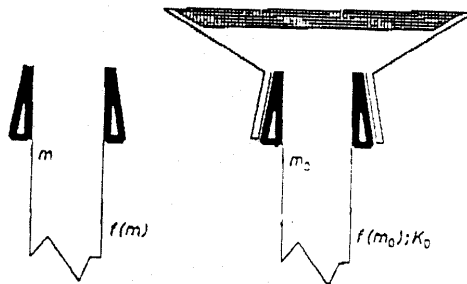


Bild 2. Kalibriermethode 1: Schwingstabspitze ohne aufgesetzte Filterpatrone (Masse  $m$ , Schwingfrequenz  $f(m)$ ), mit aufgesetzter Filterpatrone (Masse  $m_0$ , Schwingfrequenz  $f(m_0)$ )

Tabelle 1. Kalibrierergebnisse von drei Kalibriermethoden

Methode 1				Methode 2		Methode 3	
TEOM <sup>®</sup> 1		TEOM <sup>®</sup> 2		TEOM <sup>®</sup> 2		TEOM <sup>®</sup> 1	
$K_0$ [g/s <sup>2</sup> ]	$S_{K_0}/K_0$ [%]	$K_0$ [g/s <sup>2</sup> ]	$S_{K_0}/K_0$ [%]	$K_0$ [g/s <sup>2</sup> ]	$S_{K_0}/K_0$ [%]	$K_0$ [g/s <sup>2</sup> ]	$S_{K_0}/K_0$ [%]
13 426	0,40	12 247	0,08	12 054	0,08	13 295	0,13

4.1

Kalibrierung durch Aufgabe von Filterpatronen verschiedener Massen auf den Schwingstab des TEOM<sup>®</sup> (Methode 1)

Eine Kalibriermethode, die vom Hersteller des Meßgerätes verwendet wird, besteht darin, eine Filterpatrone mit zuvor bestimmter Masse auf den Schwingstab aufzusetzen und die Schwingfrequenz des Schwingensystems vor und nach dem Aufsetzen der Patronen zu bestimmen (Bild 2). Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Kalibrierkonstanten muß dieser Kalibriervorgang mit jeweils verschiedenen Filterpatronen wiederholt werden. Die Kalibriermethode kann schnell und ohne Aufwand durchgeführt werden. Sorgfalt ist beim Aufsetzen der Filterpatronen auf den Schwingstab erforderlich. Ungleichmäßiges Aufsetzen kann zu unterschiedlich wirksamen Längen des Schwingungselementes führen.

4.1.1

Ergebnisse der Kalibrierung und deren Reproduzierbarkeit  
Mit Hilfe dieser Kalibriermethode wurden Mittelwerte aus fünf Kalibrierversuchen und zugehörige Standardabweichungen der Kalibrierkonstanten des TEOM<sup>®</sup> 1 und des TEOM<sup>®</sup> 2 ermittelt (Tabelle 1). Die Standardabweichungen der Kalibrierkonstanten sind einerseits auf Rauschen und andererseits auf die Verlängerung bzw. Verkürzung der wirksamen Länge des gesamten Schwingensystems durch Aufgabe der Filterpatronen zurückzuführen. Die Änderung dieser Länge von beispielsweise 1,6% ergibt einen Fehler in der Kalibrierkonstanten  $K_0$  von 5% [4, 5]. Ebenfalls wurde untersucht, welchen Einfluß der Filterwechsel auf die Reproduzierbarkeit der Kalibrierkonstanten hat. Dazu wurden fünf verschiedene Filterpatronen jeweils fünfmal auf den Schwinger aufgelegt (fünf Experimente mit jeweils fünf Wiederholungen), die Frequenzen des Schwingensystems ohne ( $f(m)$ ) und mit Filterpatronen ( $f(m_0)$ ) gemessen und die zugehörigen Kalibrierkonstanten mit Hilfe der Gleichung (2) wie beim Kalibriervorgang bestimmt. In Tabelle 2 sind die Mittelwerte der relativen Standardabweichungen der Kalibrierkonstanten ( $\langle S_{K_0}/K_0 \rangle$ ) und der entsprechenden Frequenzen vor ( $\langle S_f(m)/f(m) \rangle$ ) und nach ( $\langle S_f(m_0)/f(m_0) \rangle$ ) der Aufgabe der Filterpatronen angegeben. Zur Durchführung der Kalibrierexperimente wurden zwei Anwender (X und Y) eingesetzt. Dabei wurde nur der Anwender X angewiesen, die Filterpatronen sehr gleichmäßig aufzusetzen. Für den Anwender X ergibt sich ein Mittelwert der relativen Standardabweichungen der Kalibrierkonstanten von weniger als 0,08% und für den An-

wender Y von ca. 0,2%. Die unerwünschten Effekte neben Ungenauigkeiten beim Aufsetzen einer Filterpatrone auf den Schwingstab, wie z.B. Rauschen, verfälschen damit eine Kalibrierkonstante um maximal 0,08%. Die mittlere Standardabweichung der Kalibrierkonstanten für den Anwender Y ist also überwiegend auf die Ungenauigkeiten beim Aufsetzen der Filterpatrone zurückzuführen.

4.2

Kalibrierung durch Aufgabe verschiedener Massen auf eine Filterpatrone (Methode 2)

Um einen Fehler beim Aufsetzen der Filterpatronen auf den Schwingstab auszuschließen und eine mögliche Verfälschung der Kalibrierkonstanten z.B. durch Schwerpunktverschiebung oder veränderte Strömung zu minimieren, wurden die Kalibrierbedingungen mehr dem tatsächlichen Meßvorgang angepaßt. Ohne Wechsel der Filterpatronen während des Kalibriervorgangs wurden vier Gewichte nacheinander auf die Filterfläche aufgebracht. Als Gewichte dienten flache, runde Papierstückchen, die zuvor gewogen wurden. Die zugehörigen Frequenzen wurden gemessen und die Kalibrierkonstanten bestimmt.

4.2.1

Lage des Massenschwerpunktes und sein Einfluß auf die Kalibrierkonstante  $K_0$

Die geometrische Form des Schwingstabes und der Filterpatrone läßt die Annahme zu, daß sich der Massenschwerpunkt des gesamten Schwingensystems, bestehend aus dem Schwingstab und der Filterpatrone, in der Nähe der Filteroberfläche befindet. Die Kalibrierkonstante  $K_0$  des Schwingensystems, die von der Lage des Massenschwerpunktes des gesamten Schwingensystems abhängt, wird durch die Beladung des Filters mit Schwebstaub während eines Meßvorgangs kaum verändert. Durch sukzessives Aufbringen vorgewogener Papierstückchen ( $k$ -Anzahl der Papierstückchen) der Dicke  $D$  mit einer Schwerpunktlage jeweils bei  $L=k/2D$

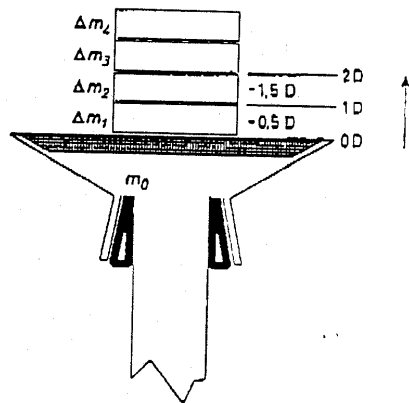


Bild 3. Kalibriermethode 2: Schematische Darstellung der Lage der Massenschwerpunkte gleicher Papierstückchen in Abhängigkeit von deren Anzahl auf einer Filterpatrone

Tabelle 2. Mittelwerte der relativen Standardabweichungen der gemessenen Frequenzen und der dazugehörigen Kalibrierkonstanten aus fünf Experimenten

Mittelwert der relativen Standard- abweichungen	$\langle \frac{S_f(m)}{f_0(m)} \rangle$ [%]	$\langle \frac{S_f(m_0)}{f(m_0)} \rangle$ [%]	$\langle \frac{S_{K_0}}{K_0} \rangle$ [%]
Anwender X	$1,23 \cdot 10^{-3}$	0,0174	0,08
Anwender Y	$3,21 \cdot 10^{-3}$	0,048	0,2

über der Filteroberfläche ( $L=0D$  für  $k=0$ ) wird die Lage des Massenschwerpunktes des Schwingensystems kontrolliert nach oben verschoben (Bild 3), was eine entsprechende Änderung der Kalibrierkonstanten des gesamten Schwingensystems verursacht. Dabei wurde angenommen, daß die Dicke  $D$  der Papierstückchen konstant ist. Der Einfluß der sich voneinander geringfügig unterscheidenden Massen ( $\Delta m_k$ ) der jeweiligen Papierstückchen auf die Verschiebung des Schwerpunktes (jeweils um  $\delta_k$ ) kann durch Aufstellung der Momentengleichgewichte berücksichtigt werden (Tabelle 2).

4.2.2

Bestimmung der Kalibrierkonstanten

Aufgrund der Schwerpunktwerschiebung ändert sich die Kalibrierkonstante  $K_0$  des Schwingensystems bei Aufgabe eines zusätzlichen Papierstückchens. Mit Hilfe der folgenden Gleichung

$$K_{0,k} = \frac{\sum_{k=1}^i (\Delta m_k)}{f^{-2} \left( m_0 + \sum_{k=1}^i (\Delta m_k) \right) - f^{-2} (m_0)} \quad (3)$$

kann  $K_{0,k}$  bestimmt werden. Da die Kalibrierkonstante  $K_{0,0}$  eines in der Filterebene belasteten Schwingensystems interessiert, was in der Praxis durch die Staubabscheidung im Filter annähernd gewährleistet ist, aber hier mit den Papierproben nicht erreicht werden kann, wird sie mit Hilfe einer einfachen Regressionsanalyse bestimmt. Tabelle 3 stellt die Meßergebnisse und Regressionsanalysedaten der Kalibrierung dar. Mit Hilfe der Regressionsgeraden (Regressionsgerade 4 in Bild 4)

$$K_0(k \cdot D/2) = B \cdot \left( \frac{k}{2} \cdot D \right) + A \quad (4)$$

$$K_0(k \cdot D/2 + \delta_k) = B_2 \cdot \left( \frac{k}{2} \cdot D + \delta_k \right) + A_2 \quad (5)$$

wurde der Wert der Kalibrierkonstanten  $K_{0,0}$  in der Filterebene ( $L=0D$ ) durch die Bestimmung des Regressionskoeffizienten  $A$  bzw.  $B$  ermittelt ( $A_2$  und  $B_2$  sind Regressionskoeffizienten mit Berücksichtigung der korrigierten Abstände der Massenschwerpunkte der jeweiligen Papierstückchen von der Filterebene  $\frac{k}{2} \cdot D + \delta_k$ ). Die Kalibrierkonstante  $K_{0,0}$  ergab sich zu  $12061,2 \text{ g/s}^2$  ohne und  $12062,1 \text{ g/s}^2$  mit Korrektur der Abstände der Massenschwerpunkte der Papierstückchen von der Filterebene. In beiden Fällen ist der Korrelationsfaktor  $r$  annähernd 1. Die relative Standardabweichung der durch die Regressionsgeraden  $K_0(k \cdot D/2)$  bzw.  $K_0(k \cdot D/2 + \delta_k)$  und der durch das Experiment ( $K_{0,k}$ ) ermittelten Kali-

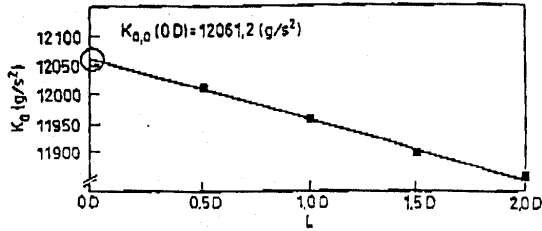


Bild 4. Ermittlung der Kalibrierkonstanten  $K_0$  in der Filterebene ( $k=0$ ) mit Hilfe der Regressionsgeraden aus der Gleichung (4) am Beispiel eines Kalibrierversuches ohne Berücksichtigung der Massenunterschiede der Papierstückchen (Korrelationsfaktor  $r=0,998$ )

brierkonstanten liegt bei  $S_{K_0}/K_0=0,04\%$ . Das Experiment ergab damit, daß der Zusammenhang zwischen den jeweiligen Schwerpunktlagen, die sich aus der sukzessiven Aufgabe der Papierstückchen ergaben und der entsprechenden Kalibrierkonstanten annähernd linear ist. Die Kalibrierkonstante für die Filterebene kann damit mit Hilfe des vorgestellten Kalibriervorgangs mit hoher Zuverlässigkeit bestimmt werden. Die Ursachen für Abweichungen von idealen Regressionswerten (Korrelationsfaktor  $r=1$ ,  $S_{K_0}/K_0=0\%$ ) sind hauptsächlich auf die geringfügigen Toleranzwerte der Abmessungen der Papierlagen und die Ungenauigkeiten während des Meßvorgangs (z.B. Aufgabe der Papierstückchen) zurückzuführen.

4.3

Kalibrierung durch Aufgabe einer wässrigen Kochsalzlösung (Methode 3)

4.3.1

Kalibrierprinzip

Beide zuvor beschriebenen Kalibriermethoden haben den Nachteil, daß im Gegensatz zum Meßvorgang die Kalibrierkonstante  $K_0$  nicht direkt durch die Belastung in der Filterebene des Schwingensystems ermittelt wird. Die folgende Kalibriermethode erfüllt die Meßbedingung, den Schwinger in der Filterebene zu belasten. Dies wird durch die Aufgabe einer wässrigen Kochsalzlösung auf die Filteroberfläche verwirklicht.

Eine größere Menge (50 ml) der Kochsalzlösung mit vordefiniertem Mischungsverhältnis wurde hergestellt (siehe 4.3.2). 10 µl dieser Lösung wurden mit Hilfe einer präzisen Mikroliterspritze auf die Filteroberfläche aufgebracht. Nachdem das Wasser verdampft war, verblieb im Filter eine kleine Kochsalzmenge. Damit das Filter mit der Flüssigkeit voll-

Tabelle 3. Die Meßfrequenzwerte des Schwingensystems  $f(\Delta m_k)$  und die dazugehörigen Kalibrierkonstanten  $K_{0,k}$  mit entsprechenden Regressionswerten für jede Schwerpunktlage ohne und mit Berücksichtigung der korrigierten Abstände der Massenschwerpunkte der Papierstückchen von der Filterebene

k	$f(\Delta m_k)$ [Hz]	$\Delta m_k$ [µg]	$k \cdot D/2$	$k \cdot D/2 + \delta_k$	$K_{0,k}$ [g/s <sup>2</sup> ]	$K_0(k \cdot D/2)$ [g/s <sup>2</sup> ]	$K_0(k \cdot D/2 + \delta_k)$ [g/s <sup>2</sup> ]	
0	254,61658	0	0D	0D	-	12061,2	12062,1	
1	252,18038	3,597	0,5D	0,5D	12011,4	12009,1	12009,4	
2	249,80456	3,577	1D	0,9986D	11956,8	11957,0	11956,7	
3	247,51928	3,502	1,5D	1,4911D	11898,4	11904,9	11904,8	
4	245,31921	3,480	2D	1,9817D	11857,2	11857,8	11853,0	
						A [g/s <sup>2</sup> ]	12061,2	12062,1
						r	0,99754	0,99771
						$S_{K_0}/K_0$ [%]	0,04	0,039

ständig benetzt wird und sich die Kochsalzkristalle im Filter und nicht auf der Filteroberfläche ausbilden, wurde der wässrigen Kochsalzlösung eine leicht verdampfbare Flüssigkeit mit kleiner Oberflächenspannung, z.B. Propanol, beige-mischt.

#### 4.3.2 Primärstandard und seine Absicherung

Die nach einem vollständig abgeschlossenen Verdampfungsvorgang von Wasser und Propanol im Filter verbleibende Kochsalzmenge wird bei dem folgenden Kalibrierexperiment als Primärstandard definiert. Die Masse des Kochsalzes als Eigenschaft dieses Primärstandards wird durch das aufgebene Volumen bestimmt. Sie wird nicht gewogen, sondern rechnerisch nach Herstellung eines Mischungsverhältnisses der zuvor gewogenen Substanzen Propanol und Salz ermittelt. Um die Lösung mit genau definiertem Massen-Mischungsverhältnis herzustellen, wurden reine Lösungskomponenten gewählt. Das Salz wurde vor der Verwendung getrocknet. Bei der Bestimmung der Massen der drei Komponenten können bei der Wägung Meßfehler ähnlich wie bei der Bestimmung der Kalibriermassen der zuvor beschriebenen Kalibrierexperimente auftreten. Durch die Verwendung von leicht handhabbaren, also größeren Mengen wird der Fehler bei der Massenbestimmung der Komponenten klein gehalten. Der Vergleich zwischen dem berechneten und dem mit Hilfe einer Einrichtung zur Bestimmung von Gas- und Flüssigkeitsdichten ermittelten Dichtebetrag der Dreikomponentenlösung ergab eine Abweichung von weniger als 0,3%. Mit Hilfe der Mikroliterspritze wurde eine definierte Volumenteilmenge der Lösung (10 µl) auf die Filteroberfläche aufgebracht. Nach Herstellerangaben beträgt der Volumenfehler weniger als 0,5%.

#### 4.3.3 Absicherung der Kalibriermethode

Aufgrund einer relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit im Filter kommt es bei der Aufgabe der beschriebenen Lösung auf die Filteroberfläche zur Bildung von kleinen Flüssigkeitsblasen, die schnell platzen, was zu Massenverlusten am Filter führt. Außerdem kann es zur Kontamination des Schwingstabes mit Salz kommen, was im Hinblick darauf, daß Kochsalz stark hygroskopisch ist, eine Abhängigkeit des Sensors von der relativen Feuchte der Umgebungsluft hervorrufen kann. Daher muß der Volumenstrom reduziert werden, bis gewährleistet werden kann, daß keine Massenverluste entstehen können. Da jedoch eine Kalibriermethode unter den normalen Betriebsbedingungen durchzuführen ist, muß der Betriebsvolumenstrom (z.B. 3 l/min) nach Verdampfung der Flüssigkeit wieder hergestellt werden. Damit die Kalibrierung erfolgreich durchgeführt werden kann, wird die Erfüllung folgender Anforderungen überprüft:

1. Die angezeigte Gesamtmasse (und damit die angezeigte Frequenz) muß nach der Reduktion des Volumenstroms und seiner Wiederherstellung den ursprünglichen Wert erreichen.
2. Vollständige Verdampfung der Lösungsflüssigkeit und Trockenheit der im Filter verbleibenden Salzmenge.
3. Keine Verluste der auf das Filter aufgetragenen Salzmenge während der Wiederherstellung des Betriebsvolumenstroms (3 l/min).

Die Trockenheit der im Filter verbleibenden Salzmenge wurde durch die hohe Innentemperatur von 50 °C im Probenahmesystem des TEOM<sup>®</sup> gewährleistet.

#### 4.3.4 Durchführung der Kalibrierung

Um die Überprüfung der drei im Kapitel 4.3.3 gestellten Anforderungen einfacher zu gestalten, wurden mit ausreichender Genauigkeit die angezeigten Gesamtmassen und nicht die angezeigten Frequenzen herangezogen. Die Bilder 5 bis 6 zeigen die Verläufe der angezeigten Gesamtmassen (TM) der im Filter befindlichen Lösungs- bzw. Salzmassen bei unterschiedlichen Experimenten. Die Beträge der Gesamtmassen (TM) werden direkt mit Hilfe der vom Hersteller (Kalibrier-methode 1) ermittelten Kalibrierkonstanten berechnet. Um festzustellen, ob durch die Reduktion des Volumenstroms von 3 auf 0 l/min und nach seiner Wiederherstellung die Gesamtmassenanzeige den zuvor angezeigten Wert erreicht, wird eine ungebrauchte Filterpatrone eingesetzt und der Volumenstrom partikelfreier Luft dann verstellt. Die Gesamtmasse erreicht bei der Umstellung des Volumenstroms auf 0 l/min einen Mittelwert von ca. 25 µg. Nach Wiederherstellung des Betriebsvolumenstroms (3 l/min) wurde der Ursprungswert wieder erreicht.

Für das hier vorgestellte Experiment wird eine Salzmasse von 827 µg bei der Aufgabe von 10 µl der Lösung verwendet. Ungenauigkeit bei der Verstellung des Volumenstroms oder Meßfehler durch Drift können bei der verwendeten Salzmenge vernachlässigt werden. Bleibt ein durch Drift bedingter Massenwert von 4 µg unberücksichtigt, ergibt sich ein Fehler von 0,5% in der Gesamtmassenanzeige.

Bild 5 stellt die Gesamtmassenwerte während des gesamten Kalibriervorgangs dar. Zunächst wurde der Volumenstrom von 3 auf 0 l/min reduziert (A-Bereich). Danach wurden 10 µl der Salzlösung auf das Filter aufgebracht. Nach vollständig abgeschlossenem Verdampfungsvorgang wurde der Betriebsvolumenstrom wieder hergestellt (B-Bereich). Eine Vergrößerung des B-Bereichs ist in Bild 6 dargestellt. Die Reduktion des Volumenstroms bewirkt erwartungsgemäß eine Massenzunahme von ca. 25 µg. In Bild 6 erkennt man eindeutig, wann der Verdampfungsvorgang abgeschlossen

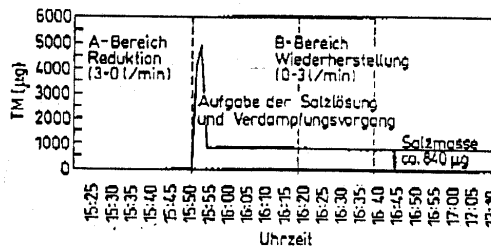


Bild 5. Zeitlicher Verlauf der angezeigten Gesamtmasse (TM) während des gesamten Kalibriervorgangs

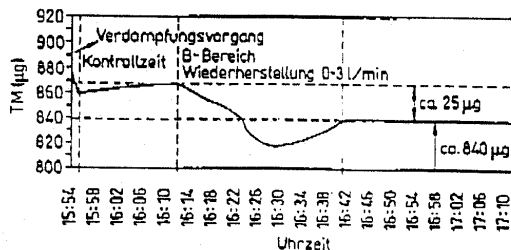


Bild 6. Zeitlicher Verlauf der angezeigten Gesamtmasse (TM) nach dem Verdampfungsvorgang und nach der Wiederherstellung des Betriebsvolumenstroms (vergrößerte B-Bereich)

ist. Die Änderung der Gesamtmasse, relativ zur aufgegebenen Masse, ist bereits nach ca. 10 Minuten (bei einer Lufttemperatur von 50 °C) vernachlässigbar. Die Wiederherstellung des Betriebsvolumenstroms von 3 l/min erfolgt erst 20 Minuten nach der Aufgabe der Lösung auf die Filteroberfläche (Kontrollzeit). Nach wiederhergestelltem Betriebsvolumenstrom ist die Massenabnahme nahezu gleich der Massenzunahme während der Volumenstromreduktion, wonach ein konstanter Gesamtmassenwert von ca. 840 µg erreicht wird.

#### 4.3.5

##### Kalibrierergebnisse

Das hier beschriebene Kalibrierexperiment wurde durch erneute Aufgabe der Salzlösung auf die Filteroberfläche desselben Filters viermal wiederholt. Die Einzelwerte der errechneten Massen des Salzes in der Salzlösung ( $\Delta m_k$ ) wurden in Bild 7 in Abhängigkeit von der durch das TEOM<sup>®</sup>-Meßgerät angezeigten Frequenz (Funktion  $1/f_1^2 - 1/f_0^2$ ) aus der Gleichung (2) aufgetragen. Die relative Standardabweichung der Kalibrierkonstanten in vier Experimenten liegt unter 0,13%. Die ebenfalls in Bild 7 dargestellte Ausgleichsgerade ist eine Regressionsgerade, die für die hier vorgestellte Kalibrierung, bestehend aus vier Wiederholungen der folgenden Gleichung, genügt:

$$\Delta m = 13\,295 \text{ g/s}^2 \cdot \Delta \left( \frac{1}{f^2} \right) - 25,697 \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (6)$$

Die Steigung dieser Regressionsgeraden entspricht dem neuen Wert der Kalibrierkonstanten und beträgt 13 295 g/s<sup>2</sup>. Der Korrelationswert  $r$  ist größer als 0,999.

#### 5

##### Vergleich der verschiedenen Kalibriermethoden

Die Kalibrierergebnisse der jeweiligen Kalibriermethode sind in der Tabelle 3 dargestellt. Die mit den Kalibriermethoden 2 und 3 ermittelten Kalibrierkonstanten sind kleiner als die mit Hilfe der ersten Methode ermittelten. Dies ist auf eine bei der ersten Methode unberücksichtigte Verschiebung des Schwerpunktes beim Aufsetzen der Filterpatrone auf den Schwingstab zurückzuführen. Bei der Kalibriermethode 2

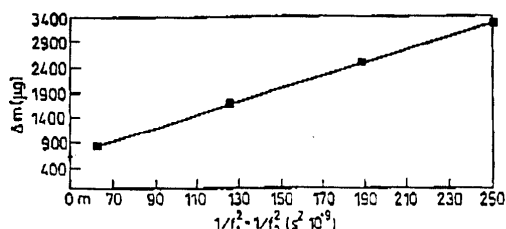


Bild 7. Mit Hilfe der Kalibriermethode 3 ermittelte Kalibriergerade mit  $K_0$  als Steigung der Geraden

wird die Verschiebung der Massenschwerpunkte mit Hilfe der Regressionsanalyse berücksichtigt. Bei der Kalibriermethode 3 erfolgt die Belastung des Sensors mit einer Kochsalzlösung, ähnlich wie bei der Staubprobenahme während eines Meßvorgangs im Filter. Die Differenzen zwischen der Kalibrierkonstanten der Methoden 1, 2 bzw. 3 sind dennoch geringfügig und liegen unter 1,7%. Die Methoden 2 und 3 sind im Hinblick auf die im Meßlabor geforderte Kalibrier-genauigkeit der ersten Methode vorzuziehen.

##### Literatur

1. VDI-Richtlinie 2463: Messen von Partikeln in der Außenluft. Berlin: Beuth Verlag
2. Karl, W.: Gesetzliche Grundlagen der Kalibrierung von Immissions-einrichtungen. Staub - Reinhalt. Luft 53 (1993) Nr. 3, S. 133-137
3. Patashnick, H.; Rupprecht, E.G.: Continuous PM-10 measurements using the tapered element oscillating microbalance. J. Air Waste Manage. Assoc. 41 (1991), S. 1079-1083
4. Steiger, W.: Partikelmessung im Dieselmotoren-Abgas. VDI-Fortschrittberichte, Reihe 12, Nr. 143, S. 46-53. Düsseldorf: VDI-Verlag 1990
5. Whitby, R.; Johnson, R.; Gibbs, R.: Second generation TEOM<sup>®</sup> filters-diesel particulate mass comparisons between TEOM<sup>®</sup> and conventional filtration techniques. Society of Automotive Engineers, Paper No. 850403. International Congress & Exposition Detroit, Michigan 1985
6. Operating Manual: TEOM<sup>®</sup> Series 1400a ambient particulate (PM-10) monitor. Rupprecht & Patashnick, Februar 1993

## Technik und Recht · Technology and law

### Entschädigung für Gebäudeverunreinigung durch Immissionen

Für die Beeinträchtigung durch Immissionen kann ein finanzieller Ausgleich verlangt werden, wenn die Beeinträchtigungen wesentlich und nicht ortsüblich sind.

Nach der ständigen Rechtsprechung kann dem betroffenen Eigentümer ein nachbarrechtlicher Ausgleichsanspruch aber auch bei unzulässigen und daher an sich abwehrfähigen Beeinträchtigungen zustehen, wenn er aus besonderen Gründen gehindert war, die Einwirkung zu unterbinden, und wenn er dadurch Nachteile erleidet, die das zumutbare Maß überschreiten.

In dem konkreten Fall hatte der Technische Überwachungsverein bereits im Jahre 1984 festgestellt, daß die Grenzwerte der TA Luft erheblich überschritten wurden. Der Betrieb wurde danach wiederholt zur Eindämmung der Immissionen aufgefordert und hatte schließlich 1986 den kurz bevorstehenden Einbau eines Filters zugesagt. Schließlich er-

ging 1988 eine Anordnung zur Altanlagenstilllegung. Die Nachbarn durften auf das Versprechen des Unternehmens vertrauen und waren nicht gehalten, auch zivilrechtlich vorzugehen, weil nicht anzunehmen war, daß sie auf diesem Weg schneller hätten Abhilfe schaffen können, als dies im Verwaltungsverfahren und durch die eigenen Anstrengungen des Unternehmens möglich war.

Allerdings waren die Nachbarn nicht aus Rechtsgründen an einer Abwehrklage gehindert, obgleich der Einbau des Filters genehmigungsbedürftig war.

Auf alle Fälle war der Entschädigungsanspruch nicht verjährt, da die Verjährungsfrist 30 Jahre beträgt.

Diese Auffassung hat der Bundesgerichtshof im Urteil vom 18.11.1994 - V ZR 98/93 - vertreten.

Dr. Franz Otto, Treuendorfer Str. 19, D-58542 Witten



