

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 28 avril 2023

Bayan Tallawi

Développement d'une infrastructure métrologique
française pour assurer la traçabilité au SI des mesures
d'humidité dans les solides

Discipline

Physique et sciences de la matière

Spécialité

Instrumentation

École doctorale

ED 352 – Physique et Sciences de la Matière

Laboratoire/Partenaires de recherche

UMR 7249 – Institut FRESNEL – Sciences et
Technologies de l'Optique, l'Électromagnétisme,
et l'Image.
Centre Technique des Industries Aéronautiques et
Thermiques

Composition du jury

- Elodie RICHALOT-TAISNE Rapporteuse
- Université Gustave Eiffel
- Fabien NDAGIJIMANA Rapporteur
- Université Grenoble Alpes
- Djamel ALLAL Examineur
- Laboratoire national de
● métrologie et d'essais (LNE)
- Hervé TORTEL Président du jury
- Aix Marseille Université
- Pierre Sabouroux Directeur de thèse
- Aix Marseille Université
- Eric GEORGIN Co-directeur de thèse
- CETIAT

Affidavit

Je soussigné, Bayan Tallawi, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Pierre Sabouroux et Eric Georin, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Villeurbanne, le 23 février 2023

Signature:

Bayan TALLAWI

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Bayan Tallawi', with a stylized flourish at the end.

Affidavit

I, undersigned, Bayan Tallawi, hereby declare that the work presented in this manuscript is my own work, carried out under the scientific direction of Pierre Sabouroux and Eric Georgan, in accordance with the principles of honesty, integrity and responsibility inherent to the research mission. The research work and the writing of this manuscript have been carried out in compliance with both the French national charter for Research Integrity and the Aix-Marseille University charter on the fight against plagiarism.

This work has not been submitted previously either in this country or in another country in the same or in a similar version to any other examination body.

Place Villeurbanne, date le 23 février 2023

Signature :

Bayan TALLAWI

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Bayan Tallawi', with a stylized flourish at the end.

Liste de publications et participation aux conférences

1) Liste des publications réalisées dans le cadre du projet de thèse :

a. Articles parus

- Bayan Tallawi, Floriane Sparma, Eric Georgin and Pierre Sabouroux, Towards Validating a Coaxial Transmission Cell for Dielectric Measurements on Liquids, Progress in Electromagnetics Research C, Vol. 134, 223-236, 2023. DOI : [10.2528/PIERC23013104](https://doi.org/10.2528/PIERC23013104).
- Floriane Sparma, Bayan Tallawi, Eric Georgin, and Pierre Sabouroux, Multi Probe Sensor for Water Content Analysis of Liquid Biofuels, Progress In Electromagnetics Research Letters, Vol. 106, 1–6, 2022. DOI : [10.2528/PIERL22021104](https://doi.org/10.2528/PIERL22021104).

b. Articles soumis

- Bayan Tallawi, Floriane Sparma, Eric Georgin and Pierre Sabouroux, Moisture Estimation in Solids: Validation of a Resonant Cylindrical Cavity for Reliable and Non-destructive Analysis, Progress in Electromagnetics Research.

2) Participation aux conférences et congrès :

a. Présentations internes

- Bayan Tallawi, Eric Georgin and Pierre Sabouroux, Développement d'une infrastructure métrologique française pour assurer la traçabilité au SI des mesures d'humidité dans les solides JDD, Institut Fresnel, 1 juin 2021

b. Communications orales à des conférences/workshops

- Bayan Tallawi, Eric Georgin and Pierre Sabouroux, Towards a metrological infrastructure to ensure traceability to SI of moisture using dielectric measurements, CIM, 7 sept 2021, Lyon, France
- Bayan Tallawi, Eric Georgin and Pierre Sabouroux, Transfer standard developed at LNE-CETIAT, Premier Workshop BiofMET, 1 Juin 2022, Lisbonne, Portugal.
- Bayan Tallawi, Floriane Sparma, Eric Georgin and Pierre Sabouroux, An Industrial Approach Towards Traceable Moisture Measurements in Microwave Domain, CIM, 10 Mars 2023, Lyon.

- Bayan Tallawi, Eric Georin and Pierre Sabouroux, On-site moisture measurement with a resonant cavity, Deuxième Workshop BiofMET, 28 Mars 2023, Braunschweig, Germany.

Résumé

La mesure de la teneur en humidité dans les matériaux solides, telle qu'elle ait une grande exactitude et soit traçable au SI, est un défi technique et scientifique. La difficulté provient de la grande diversité des mesurandes, issues de techniques de mesure extrêmement variées. Ceci est renforcé par la variabilité des propriétés physiques et chimiques des matériaux en présence de la molécule d'eau. Ainsi les matériaux peuvent être affectés au travers de leur composition chimique, leur structure, leur texture, leur propriété mécanique et leur propriété thermique.

Les méthodes usuelles de mesure de l'humidité, classées dans la catégorie des méthodes primaires sur le plan métrologique, sont parfois limitées par la durée de l'analyse, la taille de l'échantillon, la complexité des matériaux solides et nécessitent assez souvent des conditions environnementales de laboratoire. Néanmoins, ces méthodes présentent la meilleure exactitude et les incertitudes les plus faibles. Pour permettre une meilleure dissémination de la traçabilité métrologique, et pallier certaines limites des méthodes de référence, des méthodes de mesure alternatives sont nécessaires. Elles visent à améliorer les mesures de l'humidité sur site ou pour permettre l'étalonnage de dispositifs déjà installés sur des procédés industriels, ceci pendant une durée relativement courte et un environnement pouvant être contraignant : température, vibrations, encrassement, perturbations électromagnétiques.

Parmi les solutions identifiées, il existe plusieurs méthodes, entrant dans la catégorie des méthodes secondaires, telles que la spectroscopie électromagnétique, la mesure infrarouge, la microscopie électronique et la thermographie. Ces méthodes sont prometteuses pour mesurer l'humidité des solides, mais souvent leurs principes de mesure conduisent à des mesurandes différents de ceux des méthodes primaires. Néanmoins, elles permettent de caractériser les propriétés physiques et chimiques des matériaux et peuvent être utilisées pour déterminer leur humidité, sous réserve de réaliser un étalonnage par rapport à l'une des techniques primaires pour en assurer la traçabilité au SI.

La première partie du travail a eu pour objectif de valider une cellule de mesure coaxiale, développée au *LNE-CETIAT*, pour la mesure de la permittivité diélectrique. Cette validation s'est faite par une comparaison à l'outil *EpsiMu*[®] et à une sonde à effet de bout, en utilisant des matériaux de référence identifiés dans la littérature. Ensuite, le développement et la caractérisation d'un instrument de transfert ont été réalisés : il s'agit d'une cavité résonante cylindrique. Cet équipement industriel a notamment été étudié avec des matériaux de référence et dérivés du bois. La cavité permet de mesurer les propriétés diélectriques des matériaux, en prenant soin toutefois de procéder à l'identification de certains paramètres caractéristiques, au moyen de la cellule coaxiale.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude, l'amélioration et le développement des protocoles expérimentaux associés au déploiement de méthodes de référence. Ceci a concerné la méthode de perte au séchage et deux méthodes électrolytiques : la titration Karl Fischer coulométrique et l'électrolyse de l'acide phosphorique issu de la combinaison de la vapeur d'eau et du pentoxyde phosphorique. Les méthodes de mesure ainsi que les bilans d'incertitude ont été validés via des comparaisons intra et inter laboratoires.

Enfin, en combinant la caractérisation électromagnétique de la cavité résonante et l'une des méthodes primaires, des courbes d'étalonnage ont pu être établies entre les grandeurs diélectriques mesurées et l'humidité des matériaux. Ainsi l'instrument développé permet de mesurer l'humidité dans les solides de manière non destructive et dans un temps d'analyse très court. La démonstration de son application a pu être faite sur un site industriel pour étalonner un instrument mesurant l'humidité de granulés et de plaquettes de bois.

Mots clés : Traçabilité, teneur en humidité, métrologie, microondes, permittivité, solides

Abstract

Moisture content measurements in solid materials, as accurate and traceable to the SI, is a technical and scientific challenge. The difficulty comes from the great diversity of measurands, resulting from extremely varied measurement techniques. This is reinforced by the variability of the physical and chemical properties of materials in the presence of the water molecule. Thus materials can be affected through their chemical composition, structure, texture, mechanical properties and thermal properties.

The duration of the analysis, the size of the sample, the complexity of the solid materials, and the requirement for laboratory conditions are occasionally limitations of traditional techniques for measuring moisture, which are classified as the primary techniques from a metrological view. Nevertheless, these methods also have the best accuracy and lowest uncertainties. To allow a better dissemination of metrological traceability, and to overcome some limitations of reference methods, alternative measurement methods are needed. They aim to improve on-site moisture measurement or to allow calibration of devices already installed on industrial processes, all in a relatively short time and in a potentially restrictive environment: Temperature, vibration, fouling, and electromagnetic perturbations.

Among the solutions identified, there are several methods, falling into the category of secondary methods, such as electromagnetic spectroscopy, infrared measurement, electron microscopy and thermography. These methods are promising for determining the moisture content of solids, but often their measurement principles lead to measurements different from those of primary methods. Although, they allow characterizing the physical and chemical properties of the materials and can be used to determine their humidity, subject to performing a calibration against one of the primary techniques to ensure SI traceability.

The first part of the work was to validate a coaxial measuring cell, developed at LNE-CETIAT, for the measurement of dielectric permittivity. This validation was carried out by comparison with the *EpsiMu*[®] tool, the open-ended coaxial probe using reference materials identified in the literature. Furthermore, a cylindrical resonant cavity that serves as a transfer device was developed and characterized. This industrial equipment has notably been studied with reference materials and wood derivatives. The cavity allows the measurement of the dielectric properties of the materials, taking care however to proceed to the identification of certain characteristic parameters, by using the coaxial cell.

The second part focused on the investigation, improvement, and development of experimental procedures related to the implementation of reference methods. The loss on drying method and two electrolytic techniques including the coulometric Karl Fischer titration and the electrolysis of phosphoric acid produced when water vapor and

phosphoric pentoxide are combined were discussed. The measurement methods as well as the uncertainty balances were validated through intra and inter-laboratory comparisons.

Finally, by combining the electromagnetic characterization of the resonant cavity and one of the primary methods, calibration curves could be established between the measured dielectric quantities and the moisture content of the materials. As a result, the developed device enables quick analysis times and non-destructive measurements of the moisture in solids. The demonstration of its application could be done at an industrial site to calibrate an instrument measuring the moisture of pellets and wood chips.

Keywords: Traceability, moisture content, metrology, microwaves, permittivity, solids.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Tout d'abord, je souhaite remercier chaleureusement les membres de mon comité de thèse pour leur engagement, leurs commentaires constructifs et leur expertise qui ont grandement enrichi ce travail de recherche.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur, *Pierre Sabouroux*, pour son accompagnement inestimable au cours des quatre dernières années. Je me souviens encore de notre première rencontre à l'aéroport de *Marseille* il y a quatre ans, lorsque tu m'as accueilli à six heures du matin. Dès les premiers instants, tu as été présent pour m'aider à faire mes premiers pas dans la recherche. Sous ton influence, ma passion pour la recherche n'a cessé de grandir. Tu m'as encouragé à appliquer la rigueur scientifique, la discipline méthodologique et à toujours exiger le meilleur de moi-même.

Je tiens également à remercier mon co-directeur, *Eric Georgin*, en tant qu'expert métrologique, pour m'avoir guidé tout au long de mes recherches et m'avoir aidé à améliorer la qualité de mes mesures. Ton expertise, ta rigueur scientifique et ta passion pour la métrologie ont été une source d'inspiration et de motivation pour moi. Mais je te remercie non seulement pour ton expertise, mais aussi pour avoir été là pour moi dans les moments difficiles, en m'offrant ton soutien et ton amitié. Tu as su être exigeant et bienveillant à la fois, toujours à l'écoute et prêt à m'aider.

À mes chers parents, *Nada et Khaled*, vous êtes mes héros et mes modèles. Votre amour, votre dévouement et vos sacrifices ont été les fondements de ma réussite. Vous m'avez toujours encouragé à poursuivre mes rêves, à croire en moi-même et à viser l'excellence. Votre confiance indéfectible en mes capacités m'a donné la force nécessaire pour affronter les défis de cette thèse. Chaque fois que j'ai ressenti du découragement, vous étiez là pour me rappeler mon potentiel et me donner la motivation de continuer. Je vous suis infiniment reconnaissant pour votre soutien constant et votre amour inconditionnel.

À mes chères sœurs et frères, *Rim, Rayan, Saraa, Mohammad, Ahmad et Zamzam*, vous avez été mes compagnons de voyage tout au long de cette aventure académique. Les fous rires, les conversations profondes et les moments de complicité précieux resteront gravés dans ma mémoire pour toujours. Vous avez rendu chaque étape de mon parcours spéciale, et je suis fier de vous avoir à mes côtés.

À *Ranine*, je suis tellement reconnaissant de t'avoir dans ma vie et de savoir que, peu importe la distance qui nous sépare, je peux toujours compter sur toi. Ton soutien inconditionnel et tes encouragements m'ont aidé à persévérer dans les moments difficiles et à croire en moi-même. Merci d'être une amie si incroyable.

À *Hanane*, je tiens à te remercier, toi et ta merveilleuse petite Yasmine. Vous êtes devenues ma petite famille ici en France, et je suis infiniment reconnaissant de vous avoir à mes côtés. Tu as toujours été là pour moi lorsque j'avais besoin d'aide, et tu as été un véritable pilier de soutien tout au long de mon parcours.

À *Sara, Rayan, Rana, Sawsan, Riham et Amal*, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour tout ce que vous avez fait pour moi. Vous avez été là pour moi pendant les moments difficiles, m'aidant à surmonter les obstacles et étant mes partenaires de réflexion et de travail tout au long de ce parcours académique. Vos contributions ont été inestimables.

À *Zeinab*, je tiens à te remercier du fond du cœur pour ton soutien, ton amitié et notre collaboration tout au long de notre thèse. Je suis fière de toi et de tout ce que nous avons accompli ensemble. Notre travail acharné et notre détermination ont porté leurs fruits, et nous avons réussi à franchir cette étape importante de notre vie académique.

À *Khadija*, je tiens à te remercier du fond du cœur pour ton amitié sincère et ton soutien inconditionnel. Je me souviens avec émotion de nos rencontres régulières, de nos conversations inspirantes et de notre complicité naturelle. Tu as su m'encourager dans les moments difficiles et célébrer mes succès avec moi. Je suis également reconnaissant de toutes les occasions que nous avons eues de découvrir la ville de Lyon ensemble. Ces souvenirs resteront gravés dans ma mémoire pour toujours.

À *Abir*, je tenais à prendre un moment pour t'exprimer ma sincère gratitude pour tout le soutien que tu m'as apporté tout au long de ma thèse. Ta présence à mes côtés a été une source d'inspiration et de motivation pour moi, et j'ai eu la chance de t'avoir à mes côtés.

À *Nesrine*, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour ta précieuse contribution à ma thèse. Au-delà de notre relation professionnelle, tu es devenue une amie proche. Nos discussions passionnantes et nos moments de détente ont été une source d'inspiration et de réconfort durant la dernière année de recherche intense.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers tous les collègues du CETIAT et de l'Institut Fresnel. Votre soutien et votre contribution ont été d'une importance capitale dans la réalisation de ma thèse, et je suis sincèrement reconnaissante de pouvoir compter sur votre expertise et votre collaboration.

Mes plus sincères remerciements vont à tous ceux qui ont fait partie de cette aventure académique et qui ont contribué à ma réussite. Votre soutien et vos encouragements resteront gravés dans ma mémoire.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Affidavit | 2 |
| Affidavit | 3 |
| Liste de publications et participation aux conférences | 4 |
| Résumé | 6 |
| Abstract | 8 |
| Remerciements | 10 |
| Table des matières | 13 |
| Liste des abréviations | 16 |
| Table des figures | 17 |
| Liste de tableaux | 23 |
| Introduction | 25 |
| Chapitre 1 : Généralités sur la mesure d'humidité | 30 |
| 1.1. Enjeux de la détermination de l'humidité | 30 |
| 1.2. L'eau dans la matrice solide | 33 |
| 1.3. Techniques de mesure de l'humidité dans les solides | 35 |
| 1.3.1. Techniques primaires | 35 |
| 1.3.2. Techniques secondaires | 42 |
| 1.4. Positionnement de la problématique | 50 |
| 1.5. Notions et vocabulaire métrologiques | 54 |
| 1.5.1. Notions métrologiques | 55 |
| 1.5.2. Concepts fondamentaux | 56 |
| 1.5.3. Validation | 58 |
| Partie I : Techniques secondaires utilisées | 60 |
| Chapitre 2 : Instrument de mesure utilisé avec les techniques électromagnétiques - Analyseur de réseau vectoriel | 61 |
| 2.1. Vocabulaire métrologique | 62 |
| 2.2. Rappel sur le fonctionnement d'un VNA | 63 |
| Étalonnage d'un VNA | 66 |
| Rappels statistiques - Quantités vectorielles | 67 |
| 2.5. Évaluation d'incertitudes avec la méthode « Ripple » | 68 |
| 2.5.1. Sources d'incertitudes et processus de mesure | 68 |
| 2.5.2. Modèle de mesure en réflexion et en transmission | 69 |
| 2.5.3. Procédures de caractérisation des contributions à l'incertitude | 71 |
| 2.5.4. Exemple de calcul d'incertitude pour un court-circuit | 84 |
| 2.6. Traçabilité de la mesure des paramètres S | 85 |
| Chapitre 3 : Cellules de mesure coaxiales | 87 |
| 3.1. Bases électromagnétiques | 87 |

| | | |
|---|--|------------|
| 3.2. | Principe de mesure avec une cellule coaxiale | 88 |
| 3.3. | Cellule <i>EpsiMu</i> ® | 91 |
| 3.4. | Cellule coaxiale du LNE-CETIAT | 92 |
| 3.5. | Caractérisation et validation de la cellule développée au LNE-CETIAT pour la mesure diélectrique dans les liquides | 94 |
| 3.5.1. | Comparaison interlaboratoire au LNE-CETIAT | 96 |
| 3.5.2. | Comparaison interlaboratoire entre le LNE-CETIAT et l'Institut Fresnel | 99 |
| 3.5.3. | Étude de la sensibilité de la cellule développée à l'humidité | 100 |
| 3.6. | Bilan d'incertitudes développé pour une cellule coaxiale | 101 |
| 3.6.1. | Étude du processus de mesure | 101 |
| 3.6.2. | Diagramme d'ISHIKAWA | 102 |
| 3.6.3. | Méthodes de propagation des incertitudes | 103 |
| 3.6.4. | Calcul d'incertitudes – Approche GUM | 105 |
| Chapitre 4 : Conception et réalisation d'une cavité résonnante cylindrique pour la caractérisation des matériaux | | 109 |
| 4.1. | Choix de la méthode de mesure | 109 |
| 4.2. | Théorie de la méthode de perturbation de cavité (CPM) | 110 |
| 4.3. | Procédure et méthode de mesure | 111 |
| 4.3.1. | Configuration expérimentale | 111 |
| 4.3.2. | Modélisation et simulation EM | 112 |
| 4.4. | Résultats et discussions | 114 |
| 4.4.1. | Étude de la reproductibilité du système de mesure | 116 |
| 4.4.2. | Étude de la répétabilité du système de mesure | 122 |
| 4.4.3. | Étude de l'influence de la densité de l'échantillon | 123 |
| 4.5. | Étalonnage de la cavité pour la mesure diélectrique | 125 |
| 4.5.1. | Processus d'étalonnage de la cavité | 125 |
| 4.5.2. | Résultats expérimentaux, calcul de la constante A | 127 |
| Partie II : Méthodes primaires développées | | 131 |
| Chapitre 5 : Déploiement de techniques primaires pour la mesure d'humidité dans les solides | | 132 |
| 5.1. | Matériels et méthodes | 132 |
| 5.1.1. | Méthode de perte de masse au séchage (<i>LoD</i>) | 132 |
| 5.1.2. | Titration Karl Fischer coulométrique (cKFT) | 134 |
| 5.1.3. | Analyse thermo-coulométrique par électrolyse de l'acide phosphorique en présence d'eau | 138 |
| 5.2. | Étude expérimentale des techniques chimiques utilisées : cKFT et l'électrolyse de l'acide phosphorique | 141 |
| 5.2.1. | Matériaux de référence | 141 |
| 5.2.2. | Validation des paramètres du système de mesure cKFT | 142 |
| 5.2.3. | Méthode de l'électrolyse de la vapeur d'eau | 146 |
| 5.3. | Estimation d'incertitudes | 152 |
| 5.3.1. | Méthode classique LoD | 153 |
| 5.3.2. | Méthode chimique cKFT | 156 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.3.3. | Méthode de l'électrolyse de la vapeur d'eau | 158 |
| 6. | Chapitre 6 : Validation des techniques primaires – Évaluation de la teneur en eau dans les granulés de bois. | 161 |
| 6.1. | Comparaisons intra-laboratoires – CETIAT | 161 |
| 6.1.1. | Comparaison des méthodes d'estimation de l'incertitude – Electrolyse de la vapeur d'eau | 161 |
| 6.1.2. | Comparaison entre l'électrolyse de l'acide phosphorique en présence d'eau et cKFT | 162 |
| 6.2. | Comparaison inter-laboratoire (CIL) | 163 |
| 6.2.1. | Organisation | 163 |
| 6.2.2. | Méthode de comparaison | 163 |
| 6.2.3. | Comparaison interlaboratoires – teneur en humidité méthode LoD | 164 |
| 6.2.4. | Comparaison inter laboratoires – teneur en eau | 165 |
| 6.3. | Conclusion | 166 |
| 7. | Chapitre 7 : Développement de courbes d'étalonnage pour évaluer l'humidité dans les biocarburants | 168 |
| 7.1. | Mesures expérimentales au CETIAT | 168 |
| 7.1.1. | Humidification des échantillons des granulés de bois | 168 |
| 7.1.2. | Mesure de l'humidité avec l'EWV | 171 |
| 7.1.3. | Mesure diélectrique avec la cavité résonante | 172 |
| 7.1.4. | Courbe d'étalonnage | 174 |
| 7.2. | Mesures sur site industriel – Verdo | 174 |
| 7.2.1. | Préparation des échantillons des plaquettes de bois | 175 |
| 7.2.2. | Procédure d'étalonnage | 176 |
| 7.2.3. | Mesure de l'humidité par le DTI – méthode LoD | 177 |
| 7.2.4. | Mesure diélectrique avec la cavité résonante | 178 |
| 7.2.5. | Courbe d'étalonnage | 179 |
| 7.2.6. | Analyse d'incertitudes | 183 |
| 7.3. | Conclusion | 185 |
| | Conclusion Générale | 186 |
| | Bibliographie | 189 |
| | ANNEXES | 195 |
| A. | Méthode du tableur pour calculer l'incertitude de mesure : Matrice de Kragten 196 | |
| B. | Résultats <i>LoD</i> obtenus lors de la <i>CIL</i> | 198 |
| C. | Résultats obtenus avec le système easyH2O lors de la <i>CIL</i> | 199 |

Liste des abréviations

| | | |
|-----------|---|--|
| EM | : | ElectroMagnétique |
| OEM | : | Onde ElectroMagnétique |
| VNA | : | Vector Network Analyzer |
| LoD | : | Loss on Drying |
| KF | : | Titration Karl Fischer |
| cKFT | : | Coulometric Karl Fischer |
| EWV | : | Evolved Water Vapor |
| COV | : | Composés Organiques Volatils |
| COFRAC | : | Comité français d'accréditation |
| GUM | : | Guide to the expression of Uncertainty in Measurements |
| ISO | : | International Organization for Standardization |
| JCGM | : | Joint Committee for Guides in Metrology |
| NF | : | Norme Française |
| CIL | : | comparaison interlaboratoire |
| IR | : | Infrarouge |
| CC | : | Court-Circuit |
| RF | : | Radiofréquence |
| DC | : | Courant continue |
| AC | : | Courant Alternatif |
| PE | : | Porte Échantillon |
| CPM | : | Cavity Perturbation Method |
| VIM | : | Vocabulaire International de Métrologie |
| Unités SI | : | Système International d'Unités |
| NMI | : | Instituts Nationaux de Métrologie |
| NPL | : | National Physical Laboratory |
| NBS | : | National Bureau of Standards |
| BTP | : | Bâtiments et Travaux Publics |
| RMN | : | Résonance Magnétique Nucléaire |

Table des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : diagramme de phases de l'eau pure [7]..... | 31 |
| Figure 2 : exemple de l'impact de l'humidité sur des bâtiments [9]..... | 32 |
| Figure 3 : différents biocarburants issus du bois [13] (plaquettes, granulés, sciure). 32 | |
| Figure 4 : (a) Illustration des types de liaisons de l'eau dans la matrice solide d'un produit humide. (b) Classification des types d'eau par ordre croissant de la difficulté de mesure..... | 34 |
| Figure 5 : organigramme des méthodes de mesure d'humidité dans les solides. | 35 |
| Figure 6 : illustration de la perte de masse d'un produit lors du séchage d'un produit humide à température constante. | 37 |
| Figure 7 : KF coulométrique - cellule génératrice avec diaphragme [21]..... | 39 |
| Figure 8 : cellule de titration KF volumétrique [23]. | 40 |
| Figure 9 : capteur en P ₂ O ₅ [28]..... | 41 |
| Figure 10 : principe de la résonance magnétique nucléaire. Orientation des spins dans la direction du champ magnétique (B ₀) [31]..... | 42 |
| Figure 11 : Schéma d'un appareil d'analyse thermique différentielle conventionnelle [35]. | 43 |
| Figure 12 : mesure de la conductivité thermique des matériaux par la méthode de la plaque chaude gardée [36]..... | 44 |
| Figure 13 : (a) illustration de principe de mesure avec la cellule capacitive. (b) photo de la cellule capacitive développée au LNE-CETIAT [23]. | 46 |
| Figure 14 : schéma de la méthode de mesure en espace libre. | 47 |
| Figure 15 : illustrations des guides d'ondes : (a) rectangulaire (b) coaxial..... | 48 |
| Figure 16 : (a) schéma de la cavité originale. (b) schéma de la cavité perturbée après l'introduction de l'échantillon. | 49 |
| Figure 17 : réunion du projet <i>BiofMET</i> à l'IST, Portugal. | 53 |
| Figure 18 : schéma de la chaîne de traçabilité métrologique. | 55 |
| Figure 19 : comparaison inter laboratoires (CIL). | 59 |
| Figure 20 : photo de l'analyseur de réseau vectoriel utilisé <i>MS2038C</i> - fourni par <i>Anritsu</i> | 61 |
| Figure 21 : le kit d'étalonnage utilisé pour étalonner le VNA, fourni par <i>Anritsu</i> - <i>Modèle 3653A</i> | 63 |
| Figure 22 : le kit de vérification fourni par <i>Anritsu</i> - <i>Modèle 3663A</i> | 63 |
| Figure 23 : tensions et courants appliqués à un quadripôle..... | 64 |
| Figure 24 : diagramme de fluence dans le cas d'un quadripôle..... | 64 |
| Figure 25 : schéma blocs pour un analyseur de réseau vectoriel - modèle à deux ports. | 65 |

| | |
|--|----|
| Figure 26 : organigramme du modèle d'erreurs à 12 termes – Sens direct et sens inverse..... | 66 |
| Figure 27 : diagramme de propagation des incertitudes pour les mesures des paramètres S avec un VNA. | 69 |
| Figure 28 : graphiques de flux de signal du modèle de mesure VNA - à deux ports - basé sur le modèle d'erreurs à douze termes avec des termes supplémentaires influençant les mesures. (a) sens direct (F). (b) sens inverse (R). Les paramètres présentés dans ces graphiques sont définis dans le Tableau 6..... | 70 |
| Figure 29 : caractérisation de la non-linéarité du VNA conformément à la procédure détaillée ci-dessus..... | 73 |
| Figure 30 : photo de l'atténuateur variable manuel <i>GKTS2-2-69-18-A7-B-N (M,F)</i> , fourni par <i>Anritsu</i> , connecté au VNA. | 74 |
| Figure 31 : caractérisation de la non-linéarité du VNA conformément à la procédure. La différence entre la valeur mesurée et la valeur de référence de l'atténuation incrémentale est indiquée pour toute la plage d'atténuation jusqu'à 60 dB. | 74 |
| Figure 33 : parties réelles et imaginaires du paramètre S_{11} et S_{22} . Estimation des incertitudes liées à la dérive – composants D_{00} et D_{11} | 75 |
| Figure 34 : valeurs des amplitudes et des phases des paramètres S_{12} et S_{21} - des incertitudes liées à la dérive – composants D_{10} et D_{01} | 76 |
| Figure 32 : caractérisation des contributions aux incertitudes liées à la dérive. | 76 |
| Figure 35 : organigramme du processus d'estimation des incertitudes relatives à la stabilité des câbles..... | 77 |
| Figure 36 : parties réelles et imaginaires du paramètre S_{11} pour dix courbures de câble différentes- Estimation de l'incertitude C_{AR} liée à la stabilité de câble. | 78 |
| Figure 37 : amplitudes et phases normalisés pour dix différentes courbures de câble - Estimation de l'incertitude C_{AT} liée à la stabilité des câbles..... | 78 |
| Figure 38 : résultats de la mesure de l'amplitude du paramètre S_{11} pour une ligne diélectrique à air du type N de 10 cm de longueur terminée par une charge adaptée..... | 79 |
| Figure 39 : photo de la jauge de profondeur connectée au connecteur du câble coaxial. | 80 |
| Figure 40 : résultats de la mesure de l'amplitude du paramètre S_{11} pour une ligne diélectrique à air du type N de 10 cm de longueur terminée par un court-circuit..... | 82 |
| Figure 41 : l'amplitude du coefficient de réflexion d'un court-circuit avec les incertitudes standard associées ($k=2$)..... | 84 |
| Figure 42 : vérification de la qualité de mesure - comparaison entre les paramètres S_{11} mesurés au CETIAT et ceux donnés par <i>Anritsu</i> pour un atténuateur de 50 dB..... | 86 |

| | |
|---|-----|
| Figure 43 : vérification de la qualité de mesure - comparaison entre les paramètres S_{22} mesurés au CETIAT et ceux donnés par Anritsu pour un atténuateur de 00 dB..... | 86 |
| Figure 44 : phénomènes de réflexion et de transmission lors de propagation des <i>OEM</i> à travers un échantillon sous test (<i>DST</i>)..... | 88 |
| Figure 45 : principe de mesure avec la cellule coaxiale : transfert des plans de référence (opération de-embedding)..... | 89 |
| Figure 46 : configuration d'une ligne coaxiale montrant les plans de calibration P_a et P_b au niveau du dispositif de mesure et le nouveau plan de mesure au niveau de l'échantillon P_p | 90 |
| Figure 47 : photos de la cellule coaxiale <i>EpsiMu</i> ®..... | 92 |
| Figure 48 : la cellule coaxiale développée au <i>LNE-CETIAT</i> dans ces quatre configurations d'utilisation [23]. | 93 |
| Figure 49 : photo de la cellule développée au <i>LNE-CETIAT</i> avec des portes échantillons solides et liquides ainsi que quelques échantillons solides de référence..... | 93 |
| Figure 50 : résultats de la permittivité diélectrique obtenus dans le cadre du travail [23] : (gauche) Téflon. (droite) PVC..... | 94 |
| Figure 51 : photo des portes-échantillons liquide de : (gauche) la cellule coaxiale <i>LNE-CETIAT</i> . (droite) la cellule <i>EpsiMu</i> ®..... | 95 |
| Figure 52 : résultats de mesure de la permittivité du decanol à 25 °C (gauche) partie réelle (droite) partie imaginaire..... | 96 |
| Figure 53 : comparaison des valeurs mesurées avec la référence pour le decanol à 25 °C..... | 97 |
| Figure 54 : résultats de mesure de la permittivité de l'heptanol à 20 °C (gauche) partie réelle (droite) partie imaginaire..... | 97 |
| Figure 55 : comparaison des valeurs mesurées avec la référence pour l'heptanol à 20 °C..... | 98 |
| Figure 56 : résultats de mesure de la permittivité de cyclohexanol à 20 °C (gauche) partie réelle (droite) partie imaginaire..... | 98 |
| Figure 57 : comparaison des valeurs mesurées avec la référence pour le cyclohexanol à 20 °C..... | 99 |
| Figure 58 : comparaison interlaboratoire pour le paramètre diélectrique du decanol (gauche) Partie réelle (droite) Partie imaginaire..... | 99 |
| Figure 59 : comparaison interlaboratoires pour la permittivité diélectrique de l'éthanol (gauche) Partie réelle (droite) Partie imaginaire..... | 100 |
| Figure 60 : étude de la sensibilité de la cellule coaxiale <i>LNE-CETIAT</i> à l'humidité..... | 101 |
| Figure 61 : analyse de la procédure de la permittivité avec une cellule coaxiale..... | 102 |
| Figure 62 : diagramme d'Ishikawa (5M) : causes d'erreur en utilisant une cellule coaxiale pour la mesure de la permittivité diélectrique..... | 103 |
| Figure 63 : schéma de la simulation <i>Monte-Carlo</i> pour estimer l'incertitude de mesure [76]. | 104 |

| | |
|---|-----|
| Figure 64 : processus d'estimation d'incertitude associée à la permittivité diélectrique mesurée avec une cellule coaxiale..... | 107 |
| Figure 65 : amplitudes des paramètres S_{11} et S_{21} avec les incertitudes associées, mesurés avec le VNA connecté à la cellule <i>LNE-CETIAT</i> , dans le cas du decanol..... | 107 |
| Figure 66 : illustration de la cavité résonante développée..... | 112 |
| Figure 67 : photos de la cavité cylindrique développée, des sondes coaxiales montées et du porte échantillon -tube en verre..... | 112 |
| Figure 68 : (gauche) Représentation 3D du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité en présence de l'échantillon, pour le mode TE_{010} . (droite) Dimensions physiques de la cavité et du porte échantillon. | 113 |
| Figure 69 : comparaison entre le spectre numérique et le spectre expérimental dans le cas de la cavité vide. | 114 |
| Figure 70 : comparaison entre le spectre numérique et le spectre expérimental dans le cas d'une cavité remplie avec l'échantillon téflon. | 114 |
| Figure 71 : illustration du principe de mesure avec la cavité pour mesurer le décalage de fréquence et le changement du facteur de qualité de la cavité. | 115 |
| Figure 72 : les six différents matériaux issus du bois étudiés. | 116 |
| Figure 73 : résultats de la reproductibilité des mesures avec le decanol. | 117 |
| Figure 74 : résultats de la reproductibilité des mesures avec l'heptanol. | 117 |
| Figure 75 : résultats de la reproductibilité des mesures avec le cyclohexanol. | 118 |
| Figure 76 : photo de l'échantillon rempli dans le tube en verre. (gauche) granulés de bois. (droite) plaquettes de bois. | 119 |
| Figure 77 : résultats de reproductibilité : granulés de bois <i>DTI</i> | 119 |
| Figure 78 : résultats de reproductibilité : granulés de bois <i>Cogra</i> | 120 |
| Figure 79 : résultats de reproductibilité : plaquettes du bois <i>DTI</i> | 120 |
| Figure 80 : comparaison de spectres micro-ondes pour les différents matériaux du bois. | 121 |
| Figure 81 : exemple de l'étude de la répétabilité avec un échantillon de granulés de bois <i>Verdo</i> | 122 |
| Figure 82 : photos de remplissage de tube en verre avec trois masses différentes. ... | 124 |
| Figure 83 : étude de l'influence de la densité de l'échantillon sur la mesure. | 124 |
| Figure 84: protocole expérimentale de mesure avec la cavité résonante. | 126 |
| Figure 85 : mesure de la permittivité diélectrique complexe avec la cellule coaxiale et de l'atténuation avec la cavité résonante : (gauche) Decanol (droite) Cyclohexanol. | 127 |
| Figure 86 : mesure de la permittivité diélectrique complexe avec la cellule coaxiale et de l'atténuation avec la cavité résonante : (gauche) sodium succinate hexa hydrate (droite) octanol. | 128 |
| Figure 87 : Variation de la permittivité réelle mesurée avec la cellule coaxiale en fonction du décalage de fréquence mesuré avec la cavité. | 129 |
| Figure 88 : représentation schématique de la méthode de perte au séchage. | 134 |
| Figure 89 : réactions chimiques pour la méthode KFT. | 135 |

| | |
|---|-----|
| Figure 90 : Titration Karl Fischer coulométrique. | 135 |
| Figure 91 : photos des instruments utilisés pour réaliser des mesures cKFT : (gauche) Titreur coulométrique 899 KF Coulometer [85]. (droite) l'appareil 860 KF Thermoprep [86]. | 137 |
| Figure 92 : processus expérimental de la détermination de teneur en eau avec la méthode cKFT. | 137 |
| Figure 93 : les réactions chimiques produites avec la méthode d'électrolyse de l'acide phosphorique en présence d'eau. | 139 |
| Figure 94 : principe de mesure avec l'analyse coulométrique. | 140 |
| Figure 95 : processus expérimental de la détermination de teneur en eau avec l'instrument easyH2O. | 140 |
| Figure 96 : étude de la linéarité de la méthode cKFT. | 143 |
| Figure 97 : (gauche) capteur en P ₂ O ₅ propre. (droite) capteur en P ₂ O ₅ recouvert d'une couche de composés organiques volatiles résiduels évaporés des échantillons pendant l'analyse. | 146 |
| Figure 98 : étude de la masse d'eau résiduelle mesurée (gauche) pendant deux mois. (droite) pendant la même journée. | 147 |
| Figure 99 : corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs de référence dans le cas du RM 5,55% (2 × Écart type). | 148 |
| Figure 100 : analyse thermo coulométrique de l'ADL : évolution de l'eau en fonction de la température. | 149 |
| Figure 101 : Analyse thermo coulométrique de CaOX : évolution de l'eau en fonction de la température. | 150 |
| Figure 102 : (a) les valeurs de masse d'eau de référence et les valeurs mesurées utilisées pour construire la courbe d'étalonnage. (b) Courbe d'étalonnage et sa plage d'incertitude calculée à partir de plusieurs points d'étalonnage. | 151 |
| Figure 103 : résultats pour différentes méthodes d'étalonnage - étalonnage en un seul point et en plusieurs points pour des échantillons de granulés de bois. | 152 |
| Figure 104 : diagramme d'ISHIKAWA - analyse des causes d'erreur - méthode LoD. | 153 |
| Figure 105 : comparaison entre les méthodes chimiques (cKFT et EWW (symbole de méthode de l'électrolyse de l'acide phosphorique en anglais)). | 163 |
| Figure 106 : erreurs de mesure par rapport à la valeur consensuelle due à la perte au séchage. | 164 |
| Figure 107 : erreurs de mesure par rapport à la valeur consensuelle - méthode sans perte au séchage. | 166 |
| Figure 108 : photo d'un échantillon de granulés de bois stocké dans un dessiccateur contenant une solution saline saturée. | 170 |
| Figure 109 : Photos des trois types de granulés de bois analysés. | 171 |
| Figure 110 : Spectres microondes des différents échantillons de granulés de bois analysés avec la cavité résonante. | 172 |
| Figure 111 : courbe d'étalonnage tracé pour les granulés de bois. | 174 |
| Figure 112 : technique Berthold installée au Verdo, Danemark. | 175 |

| | |
|---|-----|
| Figure 113 : Photo des plaquettes de bois. | 175 |
| Figure 114 : échantillons des plaquettes de bois avec différents taux d'humidité. | 176 |
| Figure 115 : Configuration de référence chez DTI. Le gaz d'azote sec entre par la gauche. Au centre, l'eau de l'échantillon s'évapore et s'écoule avec l'azote. Ensuite, la teneur en eau de l'air humidifié est mesurée du côté droit..... | 177 |
| Figure 116 : photo prise lors de la réalisation des mesures sur le site industriel, <i>Verdo</i> | 178 |
| Figure 117 : exemple de résultats d'atténuation mesurés avec le système de cavité résonante pour des échantillons de plaquettes de bois..... | 179 |
| Figure 118 : courbe d'étalonnage tracée pour des plaquettes de bois : la teneur en eau de référence (<i>DTI</i>) par rapport au décalage de fréquence de résonance mesuré par la cavité résonante (<i>CETIAT</i>)..... | 181 |
| Figure 119 : Courbes de correction avec les coefficients initiaux et avec les coefficients finaux. | 183 |
| Figure 120 : Incertitude élargie liée à la courbe d'étalonnage pour le système MW à la centrale CHP..... | 184 |
| Figure 121 : Méthode de Kragten - Étape 1..... | 197 |
| Figure 122 : Méthode de Kragten - Étape 2..... | 197 |
| Figure 123 : Méthode de Kragten - Étape 3..... | 197 |
| Figure 124 : exemple de modèle de calcul d'incertitude associée à la teneur en eau avec le tableur de <i>Kragten</i> pour un échantillon de granulés du bois..... | 201 |

Liste de tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : techniques de mesure d'humidité et facteurs d'influence..... | 50 |
| Tableau 2 : comparaison de quelques normes de mesure de l'humidité dans les solides selon la méthode utilisée..... | 51 |
| Tableau 3 : acronymes métrologiques..... | 54 |
| Tableau 4 : lois de distribution..... | 57 |
| Tableau 5 : liste des coefficients d'erreur du modèle d'erreur à 12 termes..... | 67 |
| Tableau 6 : tableau montrant les différentes sources d'incertitudes..... | 71 |
| Tableau 7 : les valeurs d'incertitudes estimées associées à la non-linéarité..... | 75 |
| Tableau 8 : valeurs estimées d'incertitudes liées à la dérive..... | 77 |
| Tableau 9 : valeurs estimées des incertitudes liées à la stabilité des câbles..... | 79 |
| Tableau 10 : valeurs des incertitudes estimées liées à la directivité résiduelle au niveau des deux ports..... | 81 |
| Tableau 11 : budget d'incertitude de $ S_{11} $ d'un court-circuit à la fréquence 1 GHz. L'incertitude standard est évaluée avec la méthode <i>Ripple</i> | 85 |
| Tableau 12 : liste de paramètres d'influence sur la bande de fréquences du travail avec les cellules coaxiales..... | 96 |
| Tableau 13 : coefficients de sensibilité et ses équations..... | 106 |
| Tableau 14 : étude de la reproductibilité des mesures avec les alcools de référence..... | 118 |
| Tableau 15 : étude de la reproductibilité des mesures avec les six matériaux du bois..... | 121 |
| Tableau 16 : résultats de cinq mesures répétitives d'un échantillon de granulés du bois <i>Verdo</i> | 123 |
| Tableau 17 : résultats expérimentaux pour les différentes masses d'échantillons étudiées..... | 125 |
| Tableau 18 : valeurs expérimentales obtenues avec la cavité résonante et la cellule coaxiale..... | 128 |
| Tableau 19 : comparaison entre la valeur de la permittivité mesurée avec la cellule coaxiale et celle calculée avec la cavité résonante..... | 130 |
| Tableau 20 : liste des instruments utilisés pour les mesures avec la méthode <i>LoD</i> | 134 |
| Tableau 21 : valeurs de teneur en eau des matériaux de référence avec les incertitudes associées..... | 142 |
| Tableau 22 : résultats de la répétabilité réalisée avec le RM5,55 %..... | 144 |
| Tableau 23 : résultats de la reproductibilité expérimentale réalisée avec le RM5,55 %..... | 144 |
| Tableau 24 : étude de la robustesse de la méthode cKFT..... | 145 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 25 : résultats de la validation des mesures avec des échantillons solides étudiés..... | 147 |
| Tableau 26 : bilan des corrections. | 154 |
| Tableau 27 : paramètres du modèle d'incertitude de la masse. | 155 |
| Tableau 28 : résultat d'une mesure LoD de la teneur en humidité avec l'incertitude associée (k=2) d'un échantillon de granulés de bois, avec une masse d'environ 20 mg | 156 |
| Tableau 29 : composantes d'incertitudes et lois de distribution. | 157 |
| Tableau 30 : résultat de la teneur en eau mesurée avec l'incertitude associée avec la titration KF coulométrique pour un échantillon de granulés de bois..... | 157 |
| Tableau 31 : sources d'erreurs et composantes d'incertitudes - méthode de l'électrolyse de la vapeur d'eau..... | 158 |
| Tableau 32 : composantes d'incertitudes et lois de distribution. | 160 |
| Tableau 33 : résultats de la teneur en eau mesurée avec l'incertitude associée avec la titration KF coulométrique pour un échantillon de granulés de bois..... | 160 |
| Tableau 34 : résultats de différentes méthodes d'estimation de l'incertitude en utilisant l'étalonnage en plusieurs points..... | 162 |
| Tableau 35 : la valeur d'humidité relative pour un sel donné à 20 °C [94]..... | 169 |
| Tableau 36 : valeurs de l'humidité relative et de la température mesurées des environnements dans les différents dessiccateurs. | 171 |
| Tableau 37 : résultats expérimentaux de l'analyse coulométrique..... | 172 |
| Tableau 40 : Valeur de référence obtenue au DTI, décalage de fréquence avec la cavité résonante et valeur modélisée obtenue avec la cavité résonante. | 180 |
| Tableau 41 : Synthèse de la campagne de mesure..... | 182 |
| Tableau 42 : Coefficients initiaux et finaux de l'instrument calibré..... | 182 |
| Tableau 43 : Valeur de référence obtenue au DTI et son incertitude associée, décalage de fréquence dans la cavité résonante et son incertitude associée. | 184 |
| Tableau 44 : résultats LoD obtenus lors de la CIL..... | 198 |
| Tableau 45 : composantes d'incertitudes <i>LoD</i> | 198 |
| Tableau 46 : résultats fournis par le système thermo-coulométrique <i>easyH2O</i> | 199 |

Introduction

L'analyse de l'humidité dans les solides est un domaine de recherche de plus en plus important, car elle est essentielle pour garantir la qualité et la sécurité des produits et des systèmes et pour aider à assurer leurs performances optimales. Les chercheurs étudient la mesure et la prédiction de l'humidité dans les solides pour comprendre comment celle-ci affecte les propriétés physiques et chimiques des produits et comment elle peut être contrôlée.

L'humidité est un facteur prédominant dans le comportement des solides dans de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire, les industries pharmaceutiques, le génie civil, la production d'énergie, etc. Par exemple, la qualité des aliments peut être affectée par l'accumulation d'humidité, qui peut entraîner une dégradation du produit, une altération du goût et de l'odeur. L'humidité peut également affecter la stabilité et la pureté des produits. Les médicaments, par exemple, y sont particulièrement sensibles et peuvent se dégrader à des niveaux d'humidité relativement faibles. L'humidité peut pareillement avoir un effet négatif sur la combustion des matériaux solides, car elle réduit leur pouvoir calorifique et augmente le temps nécessaire à leur combustion, etc.

Tout d'abord, il est nécessaire de distinguer que la désignation de "teneur en humidité" peut recouvrir la description de la présence d'eau, mais également celle de composés organiques volatils ; tandis que la "teneur en eau" ne désigne que la quantité d'eau liquide présente dans l'échantillon. Cette distinction est plus aisée en langue anglaise, qui emploie les termes de "moisture content" et "water content" pour distinguer ces deux situations. Tel que cela sera présenté dans la suite de ce document, les moyens de mesure mis en œuvre peuvent alternativement permettre de mesurer l'un ou l'autre de ces mesurandes.

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes pour mesurer l'humidité dans les solides, ces méthodes peuvent être regroupées sous deux grandes familles métrologiques :

- Les méthodes directes, également nommées techniques de référence ou primaires, dont le mesurande est directement lié à la teneur en humidité et directement traçable au Système International des unités (SI).
- Les méthodes indirectes, également nommées techniques secondaires, dont le mesurande est influencé par l'humidité.

La teneur en eau est généralement mesurée par des méthodes chimiques, notamment par la méthode de Karl Fischer ou la thermo-coulométrie, qui sont des méthodes de référence relativement rapides, le temps typique d'analyse est de l'ordre d'une dizaine de minutes. Toutefois, elles sont complexes à mettre en place tant du point de vue matériel que des compétences à mettre en œuvre. La teneur en humidité, en revanche,

est mesurée principalement par la perte au séchage. Cette technique consiste à peser un échantillon et le sécher à une température précise pendant une durée spécifique. Une fois le séchage terminé, l'échantillon est à nouveau pesé et sa perte de masse est calculée pour établir la teneur en humidité. Les inconvénients des méthodes basées sur le séchage sont qu'elles sont relativement lentes – le temps typique d'analyse est de plusieurs heures, destructives, demandent de conditions environnementales maîtrisées pour obtenir une pesée fiable. En outre, une étape préliminaire peut être nécessaire pour déterminer la durée et la température de séchage optimales.

Les techniques secondaires mesurent généralement des propriétés physiques du matériau étudié, telles que la densité, la résistivité, la conductivité, la perméabilité magnétique, la permittivité diélectrique, etc. Une fois ce mesurande obtenu, il convient d'établir une relation de dépendance vis-à-vis de l'humidité afin de pouvoir exploiter les mesures réalisées.

L'utilisation de ces différentes techniques conduit, dans de nombreux cas, à des mesurands différents. Ceci tant du point de vue de la grandeur mesurée, intégrant ou non les composés organiques volatils ou d'autres effets parasites ; que du point de vue de l'identification du type de liaison entre l'eau et la matrice solide. Cette situation conduit parfois à des difficultés pour assurer la traçabilité au SI entre, d'une part, des instruments et techniques de mesure utilisés dans l'industrie, et d'autre part, des instruments et techniques de référence utilisés dans les laboratoires nationaux de métrologie ou les laboratoires d'étalonnage.

Aujourd'hui, en dehors du cadre de la métrologie légale, il n'existe que peu de possibilités pour étalonner les appareils qui mesurent l'humidité dans les solides et ainsi assurer leurs traçabilités au SI. L'étalonnage d'un appareil de mesure d'humidité permet d'évaluer l'écart des teneurs en humidité qu'il mesure par rapport à des valeurs de référence mesurées par un système secondaire ou primaire. Ce dernier assure un lien entre les mesures et les unités du système international et fournit les meilleures incertitudes pour le mesurande.

Depuis plusieurs années, le *LNE-CETIAT* a initié des travaux sur cette thématique, qui a suivi une approche métrologique par la mise en place de méthodes de référence et le développement de techniques secondaires dont le principe repose sur des méthodes électro-magnétiques dans le domaine des micro-ondes et des hautes fréquences.

Le *LNE-CETIAT* poursuit la recherche dans ce domaine dans le cadre de cette thèse avec deux projets. Le premier projet, financé par la Métrologie Française via la *LNE-DRST*, est consacré au développement d'une infrastructure d'étalonnage pour permettre la traçabilité au SI des instruments de mesure d'humidité dans l'industrie. Le second projet *JRP 19ENG09 BIOFMET*, financé par le programme européen de métrologie pour l'innovation et la recherche *EMPIR*, cofinancé par les États participants et par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'union européenne, est dédié à l'étude des biocarburants, solides et liquides dans des milieux industriels. Parmi les différentes thématiques couvertes par ce projet, et aux côtés d'autres partenaires du projet, le *LNE-CETIAT* vise à développer un instrument de transfert, dédié à la détection

et la quantification d'eau dans les matériaux solides, permettant d'assurer une traçabilité au SI, pour les mesures d'humidité, directement sur site industriel.

L'objectif principal de ce travail était de développer un étalon de transfert, à application industrielle, pour la quantification de l'humidité dans les solides. Le projet de thèse a consisté à développer une méthode secondaire, reposant sur des méthodes électro-magnétiques, tout en assurant la traçabilité au SI de celui-ci via l'emploi de méthodes de référence complémentaires. Ceci afin d'assurer de garantir des mesures d'humidité précises, fiables et traçables au SI.

Les travaux de recherche sont concentrés, dans un premier temps, sur l'utilisation de trois méthodes de référence qui sont la méthode de perte au séchage (Loss on Drying : LoD), la titration Karl Fischer coulométrique et l'électrolyse de la vapeur d'eau. Les deux dernières méthodes reposent sur le principe de coulométrie qui consiste à mesurer la quantité d'électricité consommée ou produite au cours de l'analyse et à en déduire la quantité de matière transformée qui est égale à la masse d'eau dans l'échantillon. Afin de faciliter l'analyse, l'eau contenue dans l'échantillon est extraite par chauffage et acheminée jusqu'à la cellule d'analyse grâce à un gaz vecteur sec. Chacune de ces méthodes ont été étudiées, développées et implémentées au sein du laboratoire. Des procédures expérimentales, des protocoles d'étalonnage et des budgets d'incertitudes pour la mesure de l'humidité ont été améliorés, développés et validés par des comparaisons inter et intra laboratoires.

Dans un second temps, la cellule coaxiale développée au *LNE-CETIAT* pour la mesure de la permittivité diélectrique complexe a été étudiée. Des études expérimentales ont été menées pour caractériser et déterminer les limites fréquentielles de fonctionnement de la cellule. Une validation de cette cellule a été réalisée en utilisant une cellule coaxiale *EpsiMu*[®] sur des matériaux de référence liquides, ayant des valeurs de permittivité connues. Les valeurs de la permittivité mesurées avec les deux cellules ont été comparées aux valeurs publiées dans la littérature par le *NPL (National Physical Laboratory)* et le *NBS (National Bureau of Standards)*.

Ensuite, un instrument électromagnétique industriel, de type cavité résonnante cylindrique a été développé. La méthode utilisée repose sur la théorie des perturbations de la cavité (Cavity Perturbations Method - CPM), qui est basée sur une analyse comparative, de certaines caractéristiques électromagnétiques, entre une cavité vide et une cavité partiellement chargée avec un échantillon. Le décalage de la fréquence de résonance, entre la cavité vide et la cavité remplie avec l'échantillon, est calculé à partir des coefficients d'atténuation, parfois appelés également coefficients de transmission, mesurés grâce à un analyseur de réseau vectoriel connecté au dispositif expérimental. Selon la théorie des perturbations, la permittivité diélectrique réelle d'un matériau, à partir de ce décalage de fréquence, peut être déterminée en résolvant les équations de *Maxwell*.

La conception globale du système expérimental a été réalisée grâce à une étude paramétrique faite au moyen du logiciel de simulation électromagnétique *HFSS*. Ensuite, les mesures préliminaires obtenues ont été confrontées à de nouvelles simulations électromagnétiques pour les valider. Sur le plan expérimental, des études de sensibilité

ont été effectuées, avec des matériaux réels comme des granulés de bois (pellets) et/ou des plaquettes de bois (Wood chips). Ceci a concerné principalement les facteurs tels que : la densité de l'échantillon, le type de matrice solide, le mode opératoire de remplissage du porte-échantillon et l'humidité de l'échantillon. Le système développé a été caractérisé du point de vue de la mesure diélectrique, en se basant sur les valeurs de permittivité, obtenues avec la cellule coaxiale du LNE-CETIAT, pour différents matériaux de référence liquides et solides.

Enfin, des modèles ont été développés pour relier l'humidité d'un matériau à partir de la mesure de la permittivité diélectrique ou du décalage de la fréquence de résonance. Les deux matériaux principalement étudiés dans ce travail sont les granulés de bois et les plaquettes de bois. Les résultats de cette étude ouvrent d'intéressantes perspectives pour améliorer les méthodes de mesure de l'humidité dans les solides, développer des modèles prédictifs de mesure, ainsi que faciliter la traçabilité au SI des instruments en les étalonnant directement sur site.

La présentation de ce travail est organisée, dans ce manuscrit, de la manière suivante :

La partie introductive du sujet se fait au travers d'un chapitre unique. Au sein de celui-ci, une première section expose les principales applications de l'analyse de l'humidité dans les solides. Dans la deuxième section, sont décrits brièvement les différents types d'eau présents dans une matrice solide d'un produit donné. Ensuite, dans la troisième section, est présenté l'état de l'art des méthodes de mesure, directes et indirectes, de l'humidité. Les méthodes directes, ou primaires, sont la thermogravimétrie et l'analyse électrochimique. En ce qui concerne les méthodes secondaires, seules les techniques électromagnétiques sont exposées. Dans la quatrième section, les deux projets, celui du développement d'une infrastructure métrologique pour la mesure de l'humidité dans les solides et le projet BIOFMET, sont présentés. Ils définissent le contexte de ces travaux et les problématiques de mesure d'humidité dans les solides. La fin de ce chapitre est consacrée à un rappel des termes, des définitions et des notions métrologiques utilisées dans la suite de ce travail.

La suite du document se poursuit par une première partie, composée de trois chapitres. Elle décrit notamment les méthodes électromagnétiques et l'analyseur de réseau vectoriel. La deuxième partie, constituée de deux chapitres, est consacrée aux méthodes de référence utilisées et à leurs validations.

Dans la première partie, le premier chapitre commence par un rappel sur le fonctionnement de l'analyseur de réseau vectoriel (Vector Network Analyzer), les méthodes d'étalonnage, les modèles d'erreurs et les modèles de mesure. Ensuite, les procédures de caractérisation des contributions à l'incertitude des coefficients de réflexion et de transmission (paramètres S mesurés par le VNA) sont présentées. Ensuite, la traçabilité de la mesure des paramètres S est exposée. Le deuxième chapitre est consacré à la validation de la cellule coaxiale développée au LNE-CETIAT pour la mesure diélectrique ainsi que les limitations de cette cellule en termes d'épaisseur de l'échantillon, ainsi que de fréquence de fonctionnement. Dans le troisième chapitre, le développement de la cavité résonante cylindrique est détaillé. Ceci concerne notamment

le montage expérimental et le principe de fonctionnement avec la méthode CPM. Ensuite, les différentes étapes de validation de ce système pour la mesure diélectrique sont décrites. À la fin de ce chapitre, la méthode d'étalonnage de la cavité pour la mesure diélectrique est discutée.

Dans la deuxième partie, le premier chapitre présente les trois méthodes primaires utilisées dans ce travail : la méthode de perte au séchage, la titration Karl Fischer coulométrique et l'électrolyse de l'acide phosphorique en présence d'eau. Pour chaque méthode, est décrit le principe de mesure, l'appareillage, le protocole expérimental ainsi que le bilan des incertitudes. Le deuxième chapitre est consacré à la discussion des résultats des comparaisons inter et intra laboratoires réalisés dans le cadre de cette thèse.

Dans le dernier chapitre, les cas d'application sur des matériaux réels humides sont présentés. Ce chapitre regroupe les études sur des granulés de bois, les plaquettes de bois, il détaille la façon dont laquelle la mesure de paramètres diélectriques, avec la cavité résonante et la mesure de l'humidité, avec une technique primaire, peuvent être reliées. La courbe d'étalonnage déterminée pour chaque matériau est présentée.

La fin du manuscrit propose une conclusion générale du travail effectué dans cette thèse ainsi que des perspectives.

Chapitre 1 : Généralités sur la mesure d'humidité

Dans ce chapitre, les différentes méthodes de mesure de l'humidité dans les matériaux sont brièvement décrites. Dans la première section, la nécessité de la mesure de la teneur en humidité dans les matériaux est abordée. Que cela soit dans l'industrie agroalimentaire ou dans l'industrie des procédés de séchage, les grands domaines, où la détermination de l'humidité est fondamentale, sont évoqués, ainsi que les influences de ce mesurande selon chaque domaine. La deuxième section, présente les deux sujets de recherche : le projet national de métrologie "développement d'une infrastructure d'étalonnage pour permettre la traçabilité au SI des instruments de mesure d'humidité dans l'industrie" et le projet européen "*BiofMET*". Ceux-ci sont à l'origine de l'amélioration et du développement de nouvelles méthodes pour la mesure d'humidité, plus spécifiquement appliquées aux biocombustibles solides. Le besoin qui était à l'origine de la création de chaque projet est également rappelé. La troisième section se concentre sur la définition de l'analyse de la teneur en eau, l'analyse de la teneur en humidité et sur les différents types des liaisons de l'eau dans une matrice solide. Les techniques primaires et secondaires les plus utilisées pour mesurer l'humidité dans les matériaux solides sont décrites. La fin de ce chapitre se concentre sur des considérations métrologiques de la mesure de l'humidité dans les matériaux et la façon de garantir la traçabilité de cette mesure au SI.

1.1. Enjeux de la détermination de l'humidité

L'eau, omniprésente dans notre environnement en tant que ressource, modifie notablement les propriétés thermo-physiques des matériaux. Il est aujourd'hui fondamental d'identifier et de quantifier la présence d'eau dans la matière (aquamétrie) pour optimiser la gestion des ressources hydriques générales et pour optimiser certaines réactions physico-chimiques comme la combustion de biocombustibles.

De part les propriétés uniques de l'eau, la plupart des réactions chimiques et des processus biologiques ne peuvent avoir lieu sans elle. De plus, l'eau est un matériau qui peut être utilisé dans des applications extrêmement variées telles que la production d'énergie, le refroidissement, le transport, la production alimentaire et la purification de l'air. Les trois formes naturelles de ce produit chimique inorganique sont liquides, solides et gazeux (Figure 1). En raison de sa forte présence dans la nature, l'eau peut se trouver dans tous les matériaux.

La mesure de l'humidité est très importante, voire fondamentale, dans de nombreux secteurs d'activité. En effet l'humidité a un grand impact sur la qualité, la santé et la sécurité des personnes. Cela peut aussi affecter les propriétés, la durabilité et la performance des produits. Dans l'industrie pharmaceutique, au cours de la production, du transport et du stockage, les produits entrants dans la fabrication des médicaments peuvent être affectés par la variation de l'humidité au cours de ces processus. Par exemple, l'évolution de la teneur en humidité d'un produit sous forme de poudre conduira à une modification de ses propriétés d'écoulement ; ce qui influe sur le processus de fabrication et la qualité du produit [1] [2] [3]. En effet, la présence d'eau conduit à des phénomènes d'agglomération, ou de prise en masse des poudres, réduisant la capacité de ces produits à s'écouler [4] [5]. En outre, la présence d'eau peut également modifier les propriétés de surface des particules comme les forces physico-chimiques comme les forces de Van der Waals [6].

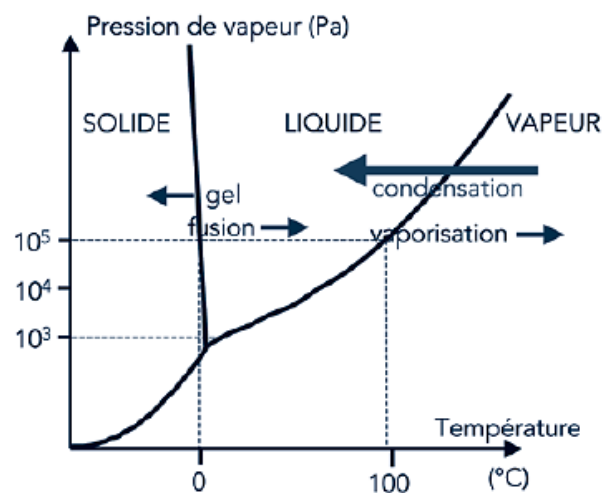


Figure 1 : diagramme de phases de l'eau pure [7].

L'industrie agroalimentaire est un secteur s'intéressant particulièrement à l'humidité vis-à-vis des denrées alimentaires. Le processus de production peut être altéré par une humidité relative élevée, ce qui peut également affecter la préservation et la conservation du produit. Tout au long des nombreuses étapes du processus, les produits alimentaires sont confrontés au givrage, à la condensation, à la croissance bactérienne, à la moisissure, au séchage, etc. [8].

Dans le domaine de la construction, du bâtiment et travaux publics (BTP), la présence d'humidité dans les enveloppes des bâtiments peut détériorer les propriétés thermo-physiques utiles des matériaux, affaiblir les structures des bâtiments, favoriser la croissance des moisissures, etc. L'eau, lorsqu'elle se condense au sein du matériau, modifie les profils de température dans l'enveloppe du bâtiment (Figure 2) en augmentant la conductivité thermique effective des matériaux de construction [2] et ainsi impacter leurs performances thermiques.



Figure 2 : exemple de l'impact de l'humidité sur des bâtiments [9].

L'utilisation de sources d'énergie renouvelables est plus importante que jamais, en raison de l'épuisement des ressources fossiles et des ressources naturelles, de l'accumulation des déchets et du changement climatique. Le recours aux biomatériaux solides, liquides ou gazeux, en tant que combustible est de plus en plus important. A titre d'exemple, les activités agricoles et forestières produisent une grande quantité de déchets organiques, ce qui en fait une source importante de production d'énergie [10] [11]. Les propriétés des biocombustibles forestiers sont les mesures ou la granulométrie, la composition chimique, le taux d'humidité et de cendres, la densité, la présence d'additifs, le pouvoir calorifique, la durabilité mécanique, le taux de fines, la matière volatile, etc. [12]. L'origine et la source du biocombustible sont également des caractéristiques à prendre en compte.



Figure 3 : différents biocarburants issus du bois [13] (plaquettes, granulés, sciure).

Le bois est l'un des biocombustibles les plus populaires utilisés dans la production d'énergie. La combustion du bois est un processus qui se divise en quatre phases distinctes qui : le séchage du bois, la pyrolyse du bois, la combustion des gaz volatils et la combustion du charbon du bois. Une augmentation de la teneur en eau du combustible

conduit à l'augmentation du temps de combustion, le refroidissement des fumées, la réduction de l'efficacité du dispositif de combustion, la réduction de l'efficacité énergétique, etc. [14] [15] [16].

En résumé, l'humidité dans les matériaux est un facteur important à évaluer, car elle peut avoir des effets significatifs sur la structure, les propriétés de ces matériaux. Elle peut entraîner des conséquences sur la dureté, la résistance mécanique, la densité et la stabilité dimensionnelle des matériaux et peut également influencer la réaction chimique et la performance d'un produit. Pour toutes ces raisons, il est important de surveiller et de contrôler la teneur en humidité des matériaux pour s'assurer qu'ils répondent aux normes et aux spécifications requises.

1.2. L'eau dans la matrice solide

Préalablement à l'opération de mesurage de l'humidité au sein d'une matrice solide, l'opérateur devrait analyser son besoin de mesure avant de sélectionner une technique de mesure. Autrement dit, l'utilisateur doit par exemple se demander si la connaissance de la **teneur en eau** est plus pertinente que la mesure de la **teneur en humidité** ? Ou bien encore, est-ce que son besoin porte davantage sur la connaissance de l'humidité dans le volume du matériau ou seulement sur celle de surface ?

Bien que la mesure de la teneur en eau existe depuis longtemps, il subsiste toujours une grande confusion autour du mesurande. Dans ce manuscrit une distinction est faite entre la "**teneur en humidité**" comme étant la résultante de la présence d'eau et de composés organiques volatiles, soit l'équivalent du terme anglais « *moisture content* », de la "**teneur en eau**", soit l'équivalent du terme anglais « *water content* », qui désigne la seule quantification de la molécule d'eau, quel que soit son état de liaison avec la matrice solide. Les résultats de mesures sont donnés en tant que teneur en humidité si la méthode de mesure n'est pas sélective de vis-à-vis de la molécule d'eau et ne peut pas la différencier vis-à-vis des autres composés organiques volatiles. En revanche, la teneur en eau se réfère spécifiquement à la quantité d'eau contenue dans l'échantillon et non à d'autres composés. Par conséquent, lorsque le résultat de mesure nécessite d'exprimer la teneur en eau d'un matériau, une méthode suffisamment sélective, vis-à-vis de la molécule d'eau, doit être utilisée.

Si l'échantillon ne libère aucun autre composé pendant le chauffage, il est possible que la teneur en eau mesurée corresponde directement à la teneur en eau de l'échantillon. Cependant, ce n'est généralement pas le cas. Plus la matrice de l'échantillon est complexe, plus il est vraisemblable d'obtenir des résultats différents pour les deux mesurandes.

Comme la matrice de l'échantillon est généralement complexe et peut être constituée de plusieurs composants, il est possible que les molécules d'eau soient liées entre elles, et avec la matrice solide, avec des degrés de liaison dont la force est variable. A titre d'illustration, les types de liaison de l'eau dans un matériau solide peuvent inclure l'eau adsorbée sur les surfaces, l'eau liée aux molécules, et l'eau capillaire (

Figure 4). La définition de chacun de ces types de liaison d'eau peut différer d'un domaine d'expertise à l'autre (physique, chimie, agro-alimentaire, séchage, etc.) [17] :

- **L'eau libre**, nommée aussi eau liquide ou eau de capillaire, est la fraction d'eau qui peut être facilement extraite d'une matrice solide de l'échantillon. Généralement elle n'a pas réagi chimiquement avec d'autres substances et elle peut être extraite du matériau par l'utilisation d'énergie mécanique (gravité, centrifugation, etc.) ou thermique, généralement à basse température. L'eau capillaire est une forme spéciale d'humidité qui s'accumule principalement dans les espaces interstitiels des matériaux poreux.
- **L'eau physiquement liée**, est généralement plus stable que l'eau libre et elle est plus difficile à extraire; il y a nécessité d'avoir recours à des processus mécaniques ou thermiques, généralement à plus haute température. Elle est également connue sous le nom d'eau interstitielle ou d'eau adsorbée. Elle peut être liée aux particules de la matrice solide par différentes forces, telles que les interactions hydrophobes, les forces de Van der Waals ou les liaisons ioniques. Elle affecte diverses propriétés physiques et chimiques des matériaux solides, notamment de leur porosité et de leur capacité d'absorption.
- **L'eau chimiquement liée**, également nommée eau d'hydratation. Ce type de forces se rencontre lorsque les molécules d'eau sont liées à d'autres molécules, notamment de la matrice solide, au moyen de ponts hydrogènes. Les ponts hydrogènes se forment lorsque des atomes d'oxygène et des atomes d'hydrogène partagent des électrons. Ces forces mettent en jeu un haut niveau énergétique, elles sont très fortes et sont importantes pour la stabilité de la structure de nombreuses protéines et molécules. Pour l'extraire, il faut appliquer un niveau d'énergie beaucoup plus élevé.

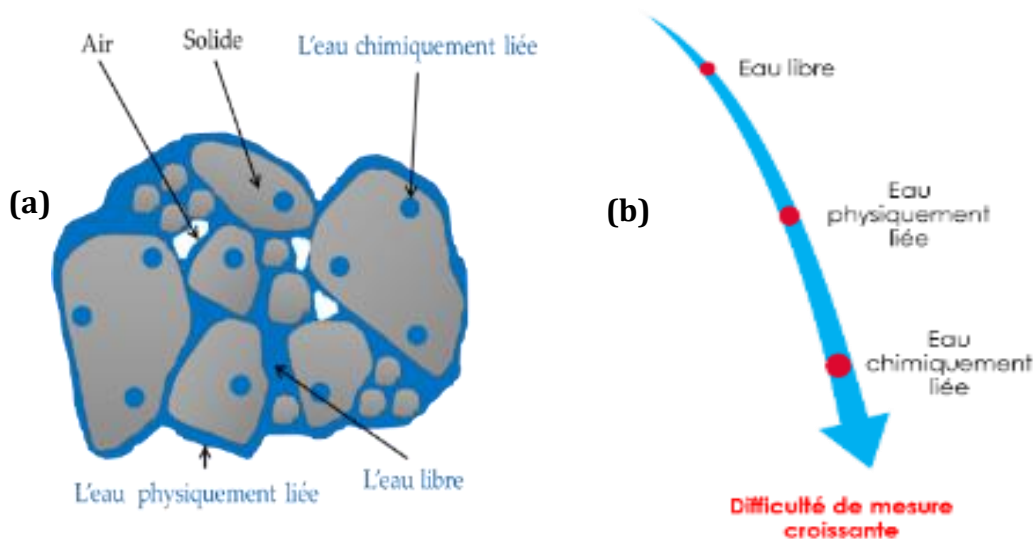


Figure 4 : (a) Illustration des types de liaisons de l'eau dans la matrice solide d'un produit humide. (b) Classification des types d'eau par ordre croissant de la difficulté de mesure.

Toutes les formes d'eau, à l'exception de l'eau liée chimiquement, peuvent être généralement extraites par évaporation dans un four à 105 °C ou par échange direct avec un gaz sec.

1.3. Techniques de mesure de l'humidité dans les solides

Les techniques de mesure de la teneur en humidité des solides peuvent être classées selon qu'ils s'agissent de techniques primaires, mesurage direct du mesurande d'intérêt, ou de techniques secondaires, accès au mesurande d'intérêt après mesurage direct d'un mesurande intermédiaire (Figure 5).

Les techniques de mesure directe fournissent actuellement le plus haut niveau d'exactitude disponible pour la mesure de la teneur en humidité. Elles sont généralement utilisées pour étalonner des instruments de mesure ou assigner une valeur à un matériau de référence. Tandis que, les techniques de mesure indirecte nécessitent d'être étalonnées par rapport au mesurande secondaire, mais également d'établir une relation entre le mesurande secondaire et le mesurande d'intérêt en ayant recours à une référence qui peut être relié à une méthode primaire. Les techniques secondaires sont généralement plus faciles à mettre en œuvre et à maintenir que les méthodes primaires, et elles peuvent être utilisées dans des conditions où l'utilisation d'une technique primaire n'est pas possible.

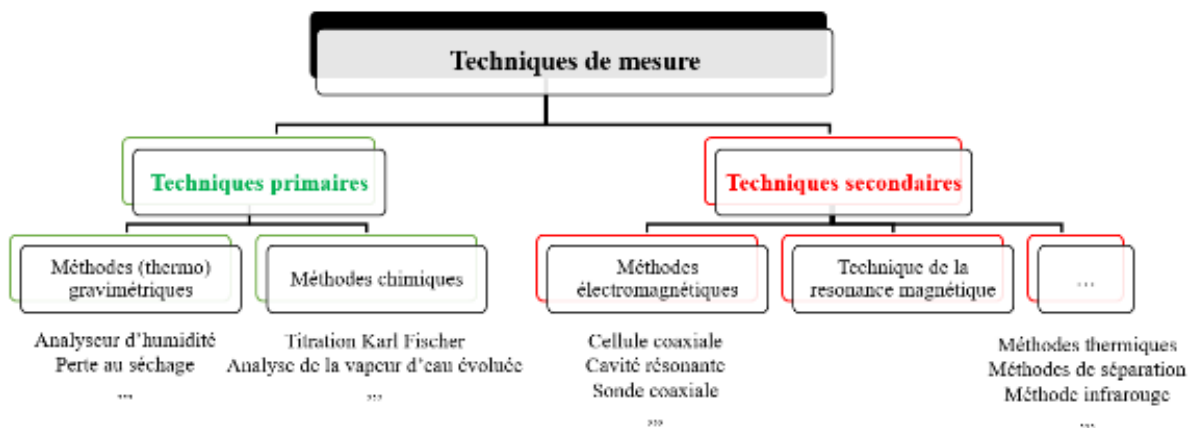


Figure 5 : organigramme des méthodes de mesure d'humidité dans les solides.

1.3.1. Techniques primaires

Pour les méthodes de référence ou de mesure directe, il existe principalement deux approches pour accéder au mesurande qui est directement la quantité d'eau ou l'humidité existant dans la matrice solide. Cette quantité peut être mesurée soit directement à partir de la perte de masse de l'échantillon, soit au travers d'un rapport

stœchiométrique entre un réactif chimique et l'eau. La détection se fait ensuite soit avec une relation physique de type loi de Faraday, soit par dosage, ce qui permet de déduire la quantité d'eau contenue. Ainsi, ces techniques peuvent être regroupées en deux familles : méthodes gravimétriques et méthodes chimiques.

1.3.1.1. Méthodes gravimétriques

Les méthodes gravimétriques sont les plus anciennes et les plus utilisées dans le domaine de la détermination de l'humidité. Ces méthodes consistent à déterminer la différence de masse d'échantillon avant et après des cycles de séchage. Le principe de ces techniques repose sur l'évaporation de l'eau présente dans le matériau en maintenant une atmosphère au-dessus du matériau dont la pression partielle de vapeur d'eau est inférieure celle de l'échantillon à analyser [17].

En pourcentage de sa masse humide (base humide) ou de sa masse sèche (base sèche), la détermination de la teneur en humidité par les méthodes de perte de masse au séchage (Loss on Drying) est définie comme suit [18] :

$$\text{Teneur en humidité (base humide)} = \frac{m_w}{m_m} \times 100\% = \frac{m_w}{m_w + m_d} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Teneur en humidité (base sèche)} = \frac{m_w}{m_d} \times 100\% = \frac{m_m - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (2)$$

Avec;

m_w correspond à la masse d'humidité contenue dans l'échantillon;

m_m correspond à la masse de l'échantillon humide;

m_d est la masse de matière sèche dans l'échantillon.

a. Perte de masse au séchage (*Loss on Drying - LoD*)

L'idée de base de cette méthode est de sécher un produit, le plus souvent par apport d'énergie thermique à relativement haute température, puis d'évaluer la différence de masse avant et après le séchage ; ces étapes peuvent être répétées jusqu'à ce qu'une masse constante soit atteinte (Figure 6).

L'échantillon est séché par un courant d'air chaud généralement dans une étuve ou un four. La chaleur se propage de l'extérieur vers l'intérieur du produit, c'est-à-dire dans la direction contraire au dégagement d'humidité et au refroidissement par évaporation de la surface de l'échantillon. Avant le début du cycle de mesure, il est nécessaire de définir la température et le temps de chauffage (Figure 6). Ces deux derniers paramètres sont prédéfinis avant le début de l'opération à partir des essais préliminaires selon des normes spécifiques.

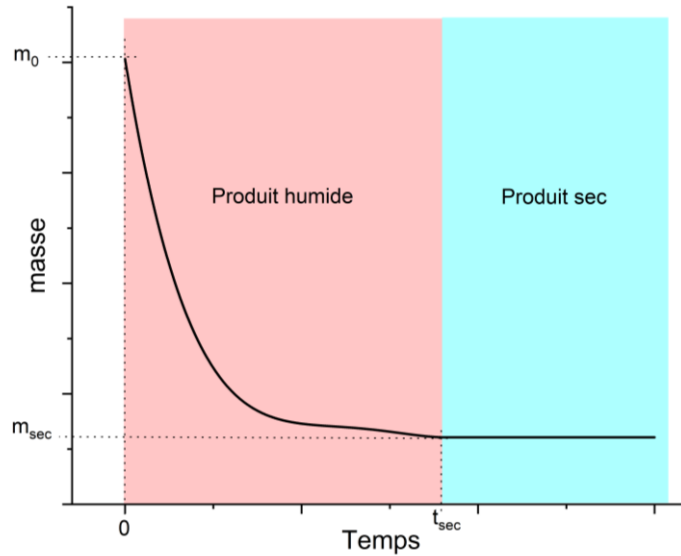


Figure 6 : illustration de la perte de masse d'un produit lors du séchage d'un produit humide à température constante.

b. Dessiccation

Cette procédure s'effectue souvent à température ambiante, à la pression atmosphérique ou sous vide partiel, en présence d'un agent desséchant tel que le gel de silice. L'agent desséchant absorbe continuellement l'humidité de l'air contenu dans l'échantillon jusqu'à ce que l'équilibre massique soit atteint.

c. Absorption

Cette méthode est une variante de la précédente, séchage par dessiccation. Au lieu de mesurer la perte de masse de produit à analyser, c'est l'augmentation de masse de l'agent desséchant qui est déterminée. L'échantillon à analyser est balayé par un gaz sec afin d'en extraire l'humidité, puis il entre en contact avec l'agent desséchant afin d'y piéger l'humidité.

d. La thermogravimétrie ou analyse thermique gravimétrique

Le principe de cette méthode repose sur l'étude de la perte de masse de l'échantillon au cours du temps, pour un niveau de température donné. Les appareils actuels qui utilisent cette méthode, souvent dénommés analyseurs d'humidité ou également thermobalance, ont la capacité d'enregistrer les changements de masse de l'échantillon en quasi-temps réel, selon un profil de température déterminé, pendant l'analyse. Il s'agit d'une variante à la méthode LoD qui présente l'avantage de combiner la pesée et le chauffage dans un seul et même équipement.

Les méthodes gravimétriques sont l'un des moyens les plus robustes avec des incertitudes relativement faibles pour mesurer la teneur en humidité. Elles offrent de nombreux avantages par rapport à d'autres méthodes comme :

- **La robustesse et des incertitudes faibles** : les méthodes gravimétriques peuvent mesurer l'humidité avec une incertitude de l'ordre de 0,1 % ; elles sont très peu sensibles aux variations liées à l'environnement, il faut toutefois veiller à ce qu'il soit adapté pour la réalisation des opérations de pesée.
- **La facilité d'utilisation** : elles sont aussi très faciles à utiliser et ne nécessitent pas de connaissances spécialisées pour obtenir une mesure relativement exacte. Elle permet en outre de réaliser des mesures sur des échantillons assez importants, typiquement plusieurs centaines de grammes.
- **Un faible coût** : ces méthodes sont relativement peu coûteuses et nécessitent peu d'entretien et de maintenance.

Mais, les méthodes gravimétriques restent des techniques lentes qui peuvent nécessiter des temps d'analyse plus longs que d'autres méthodes. Ce qui est parfois problématique dans l'industrie où les mesures sont demandées en quasi-temps réel pour assurer une meilleure surveillance des procédés de fabrication. Lors de l'utilisation d'un four ou d'une étuve, l'équipement peut être lourd et encombrant. L'analyse conduit généralement à l'altération du produit qui ne peut être. La limite de détection de ces techniques ne permet d'avoir accès à de très faibles teneurs en humidité ou d'analyser des matériaux dont la reprise d'humidité est trop élevée... Ce type de méthode n'étant pas sélectif vis-à-vis de la molécule d'eau, elle ne permet d'avoir accès qu'à la teneur en eau du matériau.

1.3.1.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques reposent, en une première étape, sur une réaction stœchiométrique entre la molécule d'eau et un réactif, puis dans une deuxième étape, à la détermination d'un produit formé.

a. Titration Karl Fischer

La méthode de titration Karl Fischer (KF) est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer la quantité d'eau présente dans un échantillon. La méthode KF est basée sur la réaction chimique entre l'eau et un réactif spécial appelé « réactif de Karl Fischer ». Lorsque le réactif est ajouté à l'échantillon, il réagit avec l'eau pour former des ions hydroxydes et des ions iodures. Ces ions sont ensuite titrés avec un agent oxydant. La quantité d'eau dans l'échantillon est ensuite déterminée à partir de la quantité d'agent oxydant nécessaire pour réagir avec tous les ions. La réaction chimique à la base de la méthode de KF a été mise en évidence par Bunsen [19]. L'iode (I_2) réduit le dioxyde de soufre (SO_2) en présence d'eau (H_2O) selon l'équilibre suivant :



Cette technique a la particularité d'être sélective vis-à-vis de la molécule d'eau. En effet, elle ne détermine que la teneur en eau, s'il n'y a pas d'interférence entre le réactif utilisé et le produit dont l'humidité doit être déterminée.

La détermination de la teneur en eau selon la méthode Karl Fischer est désormais réalisée au moyen de deux techniques différentes : La titration KF coulométrique (cTKF) et la titration KF volumétrique (vTKF).

i. L'analyse coulométrique Karl Fischer

Avec cette technique, l'iode est généré électrochimiquement dans une cellule (Figure 7). Il existe une relation strictement quantitative entre la quantité de charge électrique et la quantité d'iode générée. Cette relation permet l'addition extrêmement précise de l'iode. L'instrument mesure le temps et le courant nécessaires pour atteindre le point final du titrage (End Point - E_P).

Le produit temps \times courant est directement proportionnel à la quantité d'iode générée et donc à la quantité d'eau déterminée selon la loi de Faraday. Ce dernier est présenté par l'équation suivante [20] :

$$m = \frac{M \times Q}{Z \times F} \quad (4)$$

Avec;

m = masse de la substance convertie en g ;

M = masse molaire en g/mol ;

Q = quantité de charges mesurées en ampères-seconde ;

Z = nombre d'électrons échangés (nombre d'équivalences, nombre de charges) ;

F = équivalent électrochimique, $1 F = 96\,485$ coulomb/mol ($1 C = 1 A s$).

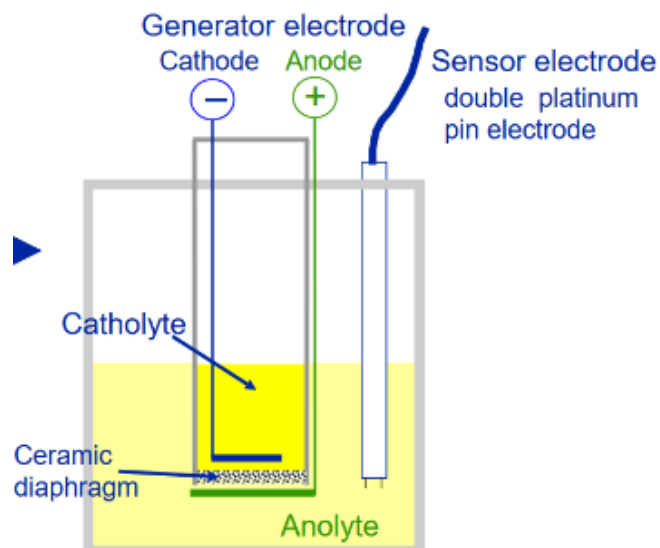


Figure 7 : KF coulométrique - cellule génératrice avec diaphragme [21].

Cette technique permet de mesurer des teneurs en eau très faibles de l'ordre de 0,001 % avec une limite maximale qui ne dépasse pas les 10 %. Néanmoins, la méthode KF ne peut analyser que de petites quantités d'eau par échantillon (jusqu'à quelques μg pour le KF coulométrique) et donc de petits échantillons sont nécessaires. Cela nécessite une préparation et un échantillonnage rigoureux pour obtenir des résultats fiables.

ii. Le titrage volumétrique Karl Fischer

Cette technique est réalisée avec ajout d'une solution contenant de l'iode à l'aide d'une burette à piston motorisé (Figure 8). La teneur en eau est calculée par un rapport stœchiométrique [22]. Les réactifs utilisés avec les systèmes volumétriques sont divisés en deux groupes : les réactifs à un ou deux composants. Les réactifs à un composant contiennent tous les réactifs nécessaires dans une solution, le titrant. Leur titre est moins stable et doit donc être redéterminé plus souvent. Cependant, ceci est compensé par leur facilité d'utilisation - ils offrent plus de flexibilité en termes des solvants pour dissoudre l'échantillon.

La sensibilité de la titration volumétrique est limitée à environ 10 μg d'eau, de sorte qu'il est difficile de l'appliquer pour des matériaux avec des faibles teneurs en eau.

Le choix de la technique de titrage appropriée repose alors sur la teneur en eau estimée de l'échantillon. Le titrage KF volumétrique est adapté aux échantillons où l'eau est l'un des principaux composants : 100 ppm - 100 %. Tandis que l'analyse coulométrique KF est adaptée aux échantillons où l'eau est présente en quantité infime : 1 ppm - 5 % [22].

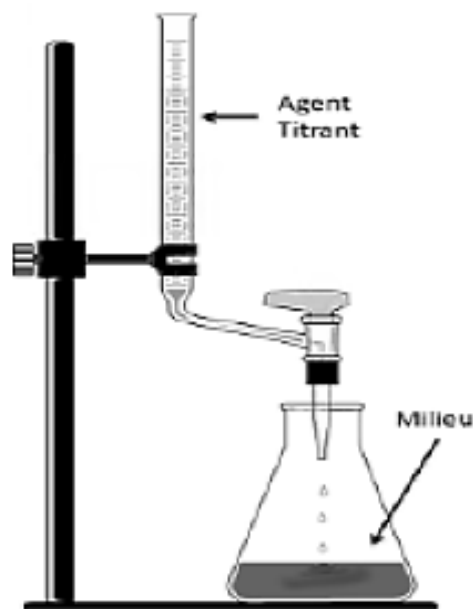


Figure 8 : cellule de titration KF volumétrique [23].

b. L'électrolyse de la vapeur d'eau

En 1959, *Keidel* a inventé une technique dont le principe repose sur la dissolution de l'eau dans le pentoxyde phosphoreux (P_2O_5) [24]. Il a d'abord été utilisé comme déshydratant, mais les produits d'hydrolyse, se formant à sa surface, entravent sa réactivité. Pour contourner ce problème, la régénération électrolytique a été introduite en 1933 [25]. Cette invention a ouvert la voie aux premiers appareils, introduits vers 1960, destinés à la mesure directe de l'eau dans les gaz par coulométrie [26] [27]. La conception du capteur intègre une électrode, imprimée sur un support en Al_2O_3 , permettant une production plus rapide et de meilleure qualité (Figure 9). En outre, le flux de gaz humide est réparti sur toute la surface du capteur, ce qui permet d'obtenir une charge plus uniforme et une meilleure fiabilité.

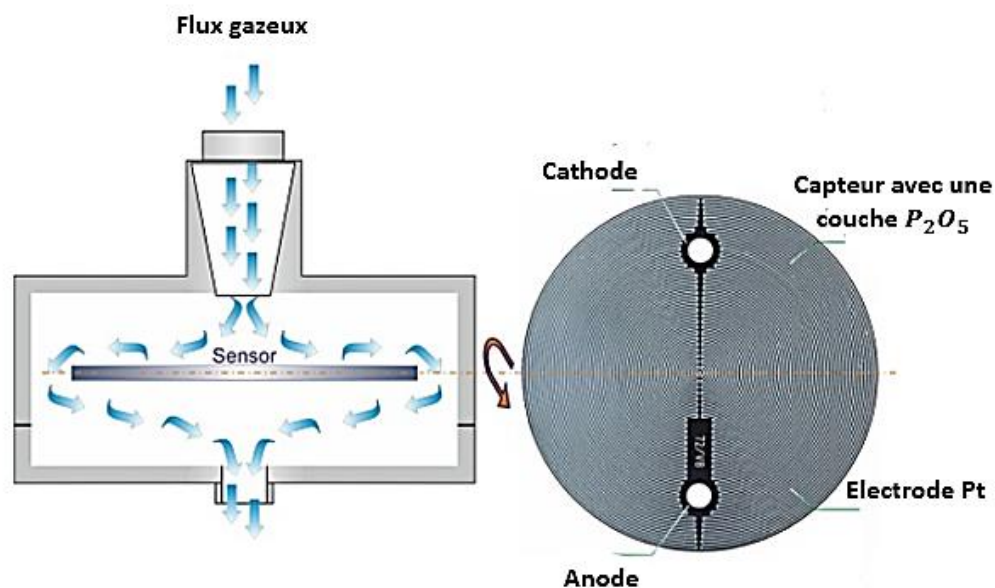


Figure 9 : capteur en P_2O_5 [28].

Selon la loi de Faradays, représentée par l'équation suivante, la quantité d'eau électrolysée est égale au courant consommé [29].

$$m = \frac{M \times \int i(t) dt}{Z \cdot F} \quad (5)$$

Tels que $i(t)dt$ est la charge électrique au cours du temps, Z est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday ($F=96484 \text{ A.s.mol}^{-1}$), m est la masse de vapeur d'eau absorbée et M est la masse molaire d'eau.

Les techniques chimiques sont rapides, exactes et présentent souvent une incertitude relativement faible. Elles peuvent mesurer une gamme étendue d'humidité, allant de quelques pour cent à des valeurs plus élevées. Cependant, ces techniques sont relativement coûteuses et peuvent présenter des biais de mesures si leur mise en œuvre n'est pas effectuée correctement, ce qui demande généralement du personnel qualifié et

formé. Les échantillons sont généralement complètement altérés en fin d'analyse. Enfin, les produits chimiques utilisés pour ces tests sont toxiques et impliquent des précautions lors des manipulations.

1.3.2. Techniques secondaires

Les premières techniques développées pour l'analyse de l'humidité dans les matériaux étaient plus souvent destructives pour les échantillons analysés. Au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de mesure indirecte ont été développées pour permettre de déterminer de manière non destructive la teneur en humidité. Ces nouvelles techniques ont notamment permis d'avoir accès à de nouveaux mesurandes. Cette section expose quelques méthodes secondaires pour la mesure d'humidité.

Tel que cela a été évoqué l'ensemble des techniques présentées ci-dessous ont pour mesurande une propriété du matériau dont la valeur peut être affectée par la présence d'humidité.

1.3.2.1. Techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Au cours des 50 dernières années, la technique de résonance magnétique nucléaire est passée d'une curiosité scientifique à l'une des méthodes spectroscopiques les plus efficaces. Aujourd'hui, elle sert d'outil analytique commun dans la recherche sur les processus chimiques et biologiques ainsi que dans la physique, la science des matériaux et même la géochimie. Cette méthode caractérise les interactions intra et intermoléculaires, la dynamique moléculaire et la structure de molécules complexes en plus de l'état physique de la matière [30]. Elle est également considérée comme un procédé de mesure non destructif qui permet de mesurer de très petites concentrations d'humidité.

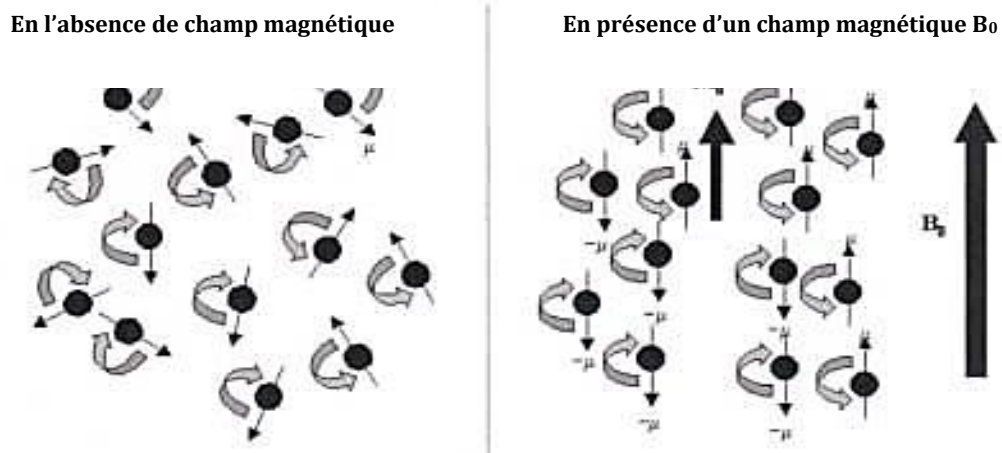


Figure 10 : principe de la résonance magnétique nucléaire. Orientation des spins dans la direction du champ magnétique (B_0) [31].

La résonance magnétique nucléaire est une méthode de spectroscopie qui est le résultat de l'interaction entre les spins nucléaires (propriétés quantiques des noyaux atomiques) et un champ magnétique externe (Figure 10) [32]. Le principe de RMN repose sur l'utilisation des ondes radio pour exciter des nucléons à des fréquences spécifiques. Lorsque les électrons des noyaux sont excités par des ondes radio, ils émettent à leur tour des ondes radio qui peuvent être détectées et analysées. Les données obtenues sont ensuite analysées pour déterminer la teneur en humidité du matériau [33].

1.3.2.2. Méthodes thermiques

Il existe plusieurs méthodes thermiques pour mesurer l'humidité. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées il y a l'analyse thermique différentielle, la mesure de la conductivité thermique ou la mesure de la chaleur de réaction. Certaines d'entre elles sont présentées ci-dessous.

a. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle a été découverte en 1887 par *Henry Le Chatelier* puis développée par *Roberts Austen* [34]. Elle est aujourd'hui une technique d'analyse thermique très populaire pour mesurer les transitions endothermiques et exothermiques en fonction de la température.

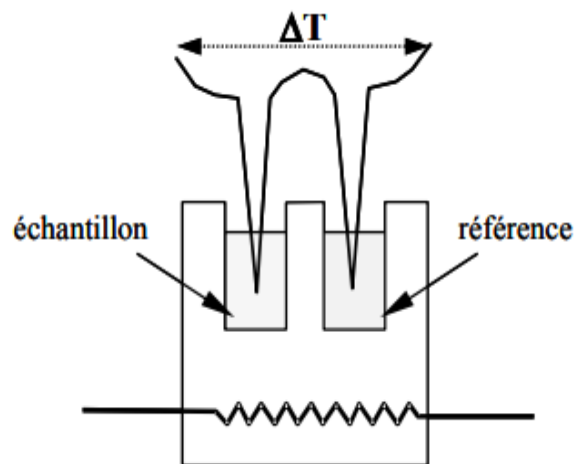


Figure 11 : Schéma d'un appareil d'analyse thermique différentielle conventionnelle [35].

Le principe de cette technique consiste à suivre la différence de température entre un produit étudié et un matériau de référence (matériau inerte) lorsqu'ils sont chauffés simultanément par la même source (Figure 11). A partir de cette différence, nous pouvons déterminer l'humidité dans le produit étudié. En raison du montage différentiel du thermocouple, qui lui confère une plus grande sensibilité, l'ATD est généralement plus riche en informations qu'une analyse thermique classique.

b. Mesure de la conductivité thermique

Quels que soient les matériaux, ils ont tous des caractéristiques physiques uniques qui les distinguent les uns des autres. Parmi ces propriétés, la conductivité thermique a été largement étudiée dans la littérature. La conductivité thermique est une propriété qui caractérise la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Elle est généralement exprimée en watts par mètre kelvin (W/m.K). Cette propriété se trouve directement affectée par la présence d'humidité.

Il y a plusieurs méthodes pour mesurer la conductivité thermique d'un matériau, dont certaines sont plus courantes que d'autres. L'une d'elles est la méthode de la plaque chaude gardée. Elle consiste à placer un échantillon du matériau entre deux plaques chauffées à des températures différentes et à mesurer la température de chaque plaque et la quantité de chaleur transmise à travers l'échantillon (Figure 12) [36].

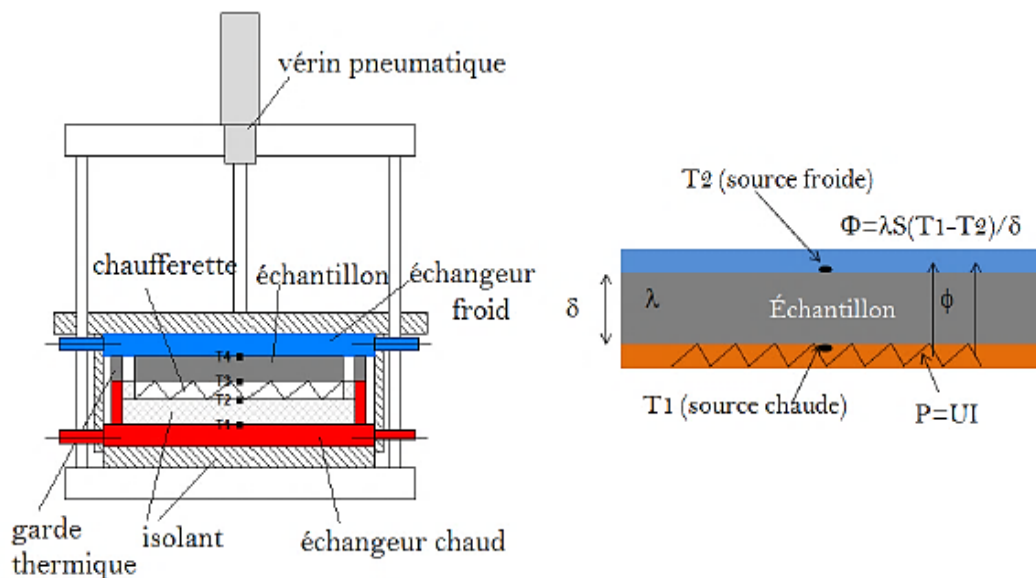


Figure 12 : mesure de la conductivité thermique des matériaux par la méthode de la plaque chaude gardée [36].

c. Mesure de la chaleur de réaction

La chaleur de réaction est la quantité d'énergie thermique échangée (absorbée ou libérée) lors d'une réaction, elle est généralement exprimée en joules par mole de matière. Elle peut être mesurée en utilisant un calorimètre, qui est un appareil qui permet de mesurer la quantité de chaleur transférée lors d'une réaction chimique, d'un changement d'état physique, d'un processus thermodynamique et d'autres processus physiques. Les calorimètres sont généralement constitués d'un récipient isolant, d'un thermomètre et d'un moyen de mesure, tel qu'un calorimètre à bombe ou un calorimètre à balancier.

Il existe un lien étroit entre la chaleur de réaction et l'humidité, car l'humidité peut influencer la vitesse et l'efficacité de certaines réactions chimiques. De manière générale, l'humidité peut affecter la chaleur de réaction de différentes manières [37]. D'une part,

l'humidité peut influencer la vitesse de la réaction en modifiant les taux de diffusion des réactifs et des produits de réaction. Par exemple, si l'air est très humide, les réactifs peuvent se diffuser plus lentement et ralentir la réaction. D'autre part, elle peut affecter la quantité de chaleur libérée ou absorbée lors d'une réaction chimique. Par exemple, certaines réactions chimiques peuvent libérer de la chaleur lorsqu'elles se déroulent dans un milieu humide, tandis que d'autres peuvent absorber de la chaleur lorsqu'elles se déroulent dans un milieu sec.

1.3.2.3. Méthodes électromagnétiques

Les techniques de mesure de spectroscopie diélectrique intègrent les propriétés physiques du matériau liées aux interactions des ondes électromagnétiques. Les interactions entre les OEM et les matériaux sont complexes et dépendent de plusieurs paramètres dont la fréquence, la température et la géométrie du matériau et ses caractéristiques diélectriques. Les interactions ondes électromagnétiques - matière sont décrites par les quatre équations de Maxwell [38]:

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (6)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (8)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (9)$$

Où \vec{D} est le vecteur d'induction électrique (C/m²), ρ est la densité de charge électrique (C/m³), \vec{B} est le vecteur d'induction magnétique (W/m²), \vec{E} est le vecteur de champ électrique (V/m), \vec{H} est le vecteur de champ magnétique (A/m) et \vec{J} est le vecteur de densité de courant (A/m²). Ces paramètres sont liés par les équations suivantes :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (10)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (11)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (12)$$

En suivant ces équations, il est possible de caractériser un matériau par trois grandeurs intrinsèques : ϵ , la permittivité diélectrique complexe, μ , la perméabilité magnétique complexe et σ la conductivité thermique du matériau.

Il existe de nombreuses méthodes développées pour mesurer les caractéristiques électromagnétiques des matériaux et chaque méthode comporte des limites propres telles que la bande de fréquences, la nature des matériaux. Dans cette section, sont exposées quelques méthodes électromagnétiques utilisées pour déterminer la teneur en humidité dans un matériau, à partir de ses caractéristiques électromagnétiques.

a. Méthode capacitive

La méthode capacitive est une méthode couramment utilisée pour mesurer les propriétés diélectriques d'un matériau dans les basses fréquences [39] [40] [41].

L'échantillon à caractériser est placé entre deux électrodes qui constituent la cellule de mesure.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer, l'admittance équivalente ou l'impédance équivalente de la cellule contenant l'échantillon (Figure 13). On peut remonter à la permittivité complexe du matériau entre les armatures à partir de la formule de la capacité complexe du condensateur contenant l'échantillon définie par l'équation suivante :

$$C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * \frac{A}{d} \quad (13)$$

Où C est la capacité, ε est la constante diélectrique du matériau, A est la surface des électrodes et d est la distance entre les deux électrodes

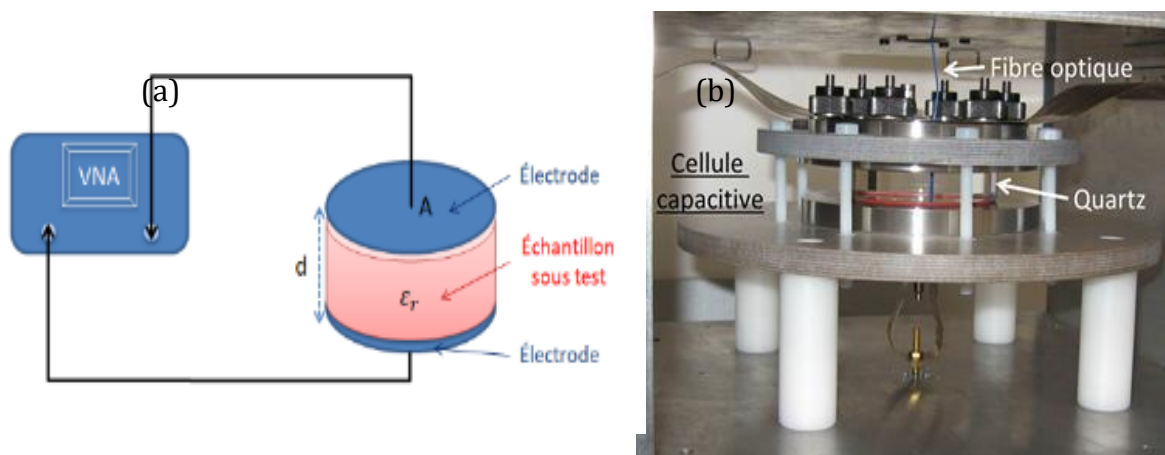


Figure 13 : (a) illustration de principe de mesure avec la cellule capacitive. (b) photo de la cellule capacitive développée au *LNE-CETIAT* [23].

La méthode capacitive est souvent utilisée pour mesurer la permittivité des matériaux et est particulièrement utile pour les matériaux qui sont sensibles aux températures et aux environnements corrosifs. Ce type de méthode a été également utilisé au *LNE-CETIAT* pour évaluer l'humidité, à partir de la valeur de la permittivité mesurée, dans des grains [42] [43], dans les bétons [44], ainsi que dans le carton et l'argile kaolinite [23].

b. Méthode en espace libre

La méthode en espace libre est une méthode aussi utilisée pour mesurer la permittivité diélectrique des matériaux. Cette méthode consiste à mesurer le signal électrique transmis à travers un échantillon dans un espace libre. Le principe de cette méthode consiste à placer un échantillon entre deux antennes connectées à un analyseur de réseau vectoriel, ou éventuellement à une source de signal et à un récepteur [45].

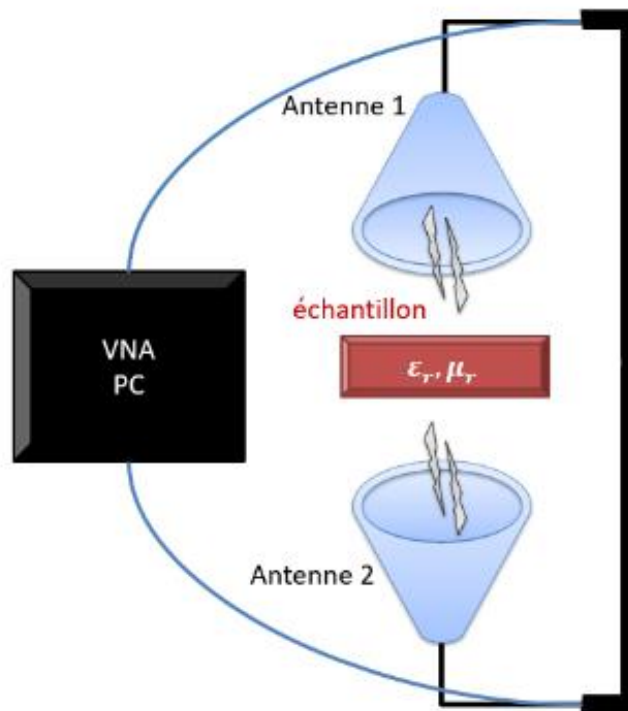


Figure 14 : schéma de la méthode de mesure en espace libre.

c. Propagation guidée ou guide d'ondes

Les guides d'ondes sont fréquemment utilisés comme lignes de propagation, pour caractériser les matériaux diélectriques et/ou magnétiques. Autrement dit, ils sont utilisés pour mesurer les propriétés électromagnétiques des matériaux comme la permittivité diélectrique, la perméabilité magnétique et la conductivité. Il existe deux types des d'ondes : coaxial et rectangulaire (Figure 15).

Le principe de cette technique repose sur l'utilisation d'un guide d'onde pour transmettre une onde électromagnétique à travers d'un matériau. En effet, la propagation de l'onde électromagnétique dans ce type de dispositif est guidée et, par conséquent, le signal transmis est très stable et peut-être mesuré avec précision. La vitesse de propagation de cette onde électromagnétique à travers le matériau sous test, calculée selon les équations de *Maxwell* déjà mentionnées au début de cette partie, est directement liée à sa constante diélectrique et à sa perméabilité magnétique [46].

Néanmoins, cette technique nécessite un usinage de l'échantillon afin de l'introduire dans le guide [47]. L'avantage de cette technique est son adaptation aux différents types des matériaux (solides, liquides et poudres) du fait de sa largeur de bande de fréquence bien connue, mais limitée. En effet, la fréquence de coupure du mode de propagation fondamental limite les techniques de détermination de la permittivité diélectrique complexe à l'aide de lignes coaxiales. Pour les matériaux non magnétiques, elle peut être déduite de la permittivité diélectrique complexe et de la taille de la cellule [48], selon les équations suivantes :

Pour le guide d'ondes coaxial : $f_c = \frac{c}{\pi(a+b)\sqrt{\epsilon_r}}$ (14)

Pour le guide d'ondes rectangulaire : $f_c = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \sqrt{\left(\frac{m}{2a'}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b'}\right)^2}$ (15)

Avec a est le rayon du diamètre interne de la cellule coaxiale, b est le rayon du diamètre externe de la cellule coaxiale, a' est la largeur de la cellule rectangulaire, b' est longueur de la cellule rectangulaire, e est l'épaisseur de l'échantillon sous test; n et m sont les indices du mode de propagation considéré.

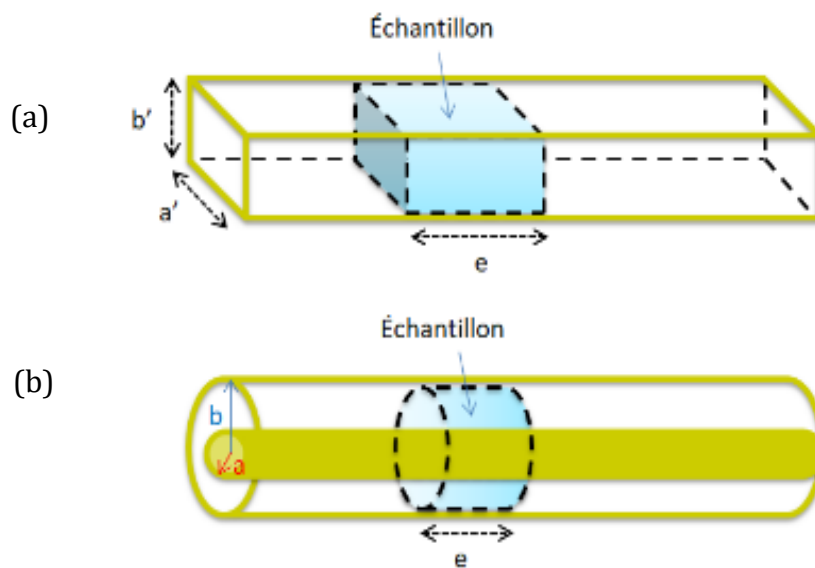


Figure 15 : illustrations des guides d'ondes : (a) rectangulaire (b) coaxial.

d. Cavité résonante

La méthode de résonance électromagnétique (REM) est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet de mesurer et de caractériser les propriétés des matériaux. Une cavité résonante est un espace creux, à l'intérieur duquel une onde électromagnétique résonne.

Il existe deux méthodes de mesure avec une cavité résonante : la première consiste à réduire la longueur de la cavité chargée avec l'échantillon afin qu'elle résonne à la même fréquence que la cavité vide, il s'agit d'une cavité résonante à une fréquence fixe et la deuxième méthode consiste à maintenir la longueur de la cavité fixe. Dans la première méthode, les mesures de la longueur réduite et le facteur de qualité de la cavité, permettent de calculer la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe successivement. La deuxième méthode, la méthode la plus populaire, est la méthode de perturbation de cavité (CPM), qui est basée sur une analyse comparative de certaines caractéristiques électromagnétiques entre la cavité vide (cavité initiale) et la cavité partiellement pleine avec l'échantillon (cavité perturbée)

[49]. Les changements des propriétés électromagnétiques de la cavité dus à l'introduction de l'échantillon peuvent être détectés et analysés [50].

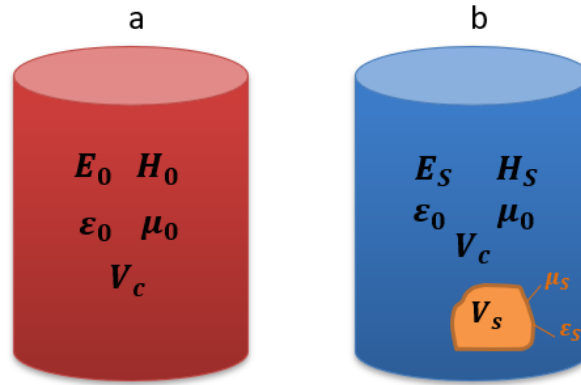


Figure 16 : (a) schéma de la cavité originale. (b) schéma de la cavité perturbée après l'introduction de l'échantillon.

La REM est souvent utilisée pour étudier les structures internes des matériaux et pour caractériser leurs propriétés physiques à partir de leurs propriétés électromagnétiques [51] [52]. Elle a été également utilisée dans ce travail pour estimer la teneur en humidité.

Les grandeurs à mesurer, en utilisant la méthode de la cavité avec une longueur fixe, sont la fréquence de résonance, le facteur de qualité de la cavité, à vide et en charge, et les volumes de la cavité et de l'échantillon lui-même.

La permittivité peut être calculée à partir des équations de la théorie des perturbations si l'échantillon analysé est homogène et beaucoup plus petit que la cavité [53]. Les résultats de la théorie des perturbations sont exprimés sous la forme :

$$\epsilon_r' = 1 + A^{-1} \frac{V_c}{V_s} \left(\frac{f_0 - f_s}{f_0} \right) \quad (16)$$

$$\epsilon_r'' = B^{-1} \frac{V_c}{V_s} \left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad (17)$$

Où f_0 et Q_0 sont la fréquence de résonance et le facteur de qualité de la cavité vide, f_s et Q_s sont la fréquence de résonance et le facteur de qualité de la cavité en présence de l'échantillon, V_c est le volume de la cavité, V_s est le volume de l'échantillon, et $\Delta f = f_0 - f_s$, A et B sont les coefficients qui dépendent de la forme, la taille de l'échantillon le positionnement de l'échantillon dans la cavité, la configuration et le mode d'excitation du champ électrique TE dans la cavité vide.

Les méthodes électromagnétiques permettent de mesurer des caractéristiques électromagnétiques du matériau testé telles que la permittivité. Il existe une forte corrélation entre ces propriétés EM et l'humidité présente dans le matériau. La mesure de la permittivité doit donc conduire à l'estimation de l'humidité.

1.4. Positionnement de la problématique

La mesure d'humidité dans les solides est une préoccupation majeure pour les industriels et les chercheurs. Cette mesure est importante, car elle permet de comprendre comment ces matériaux interagissent avec l'environnement et d'adapter la production industrielle et les procédures de contrôle qualité en fonction des conditions de l'environnement.

L'analyse d'humidité est un sujet complexe et son étude requiert une connaissance approfondie des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Un certain nombre de technologies de mesure de l'humidité sont disponibles, mais il est important de comprendre leurs avantages et leurs limitations et de sélectionner la technique la plus appropriée pour chaque application.

Tel que cela a été évoqué précédemment, l'ensemble des techniques, actuellement disponible, présente une grande variété de principes de mesure. L'utilisation de ces différentes techniques conduit, dans de nombreux cas, à des mesurandes différents tant du point de vue de la grandeur mesurée, intégrant ou non les composés organiques volatils ou d'autres effets parasites [54]. On peut également identifier le type de liaison entre l'eau et la matrice solide, ainsi que la profondeur de pénétration du matériau [18] [55], selon la technique utilisée (Tableau 1).

Tableau 1 : techniques de mesure d'humidité et facteurs d'influence.

| Technique | Observations |
|--|---|
| Étuvage (Loss on Drying) Thermogravimétrie (ATG) | Détermination de la teneur en humidité globale du matériau ainsi que des éventuels composés organiques volatils |
| Karl Fischer (coulométrique) | Détermination de la teneur en eau globale du matériau |
| Mesure de conductivité | Détermination de la teneur en humidité surfacique du matériau, influencée par les inhomogénéités du matériau et les substances conductrices électriquement en surface |
| Mesure de permittivité | Détermination de la teneur en humidité globale du matériau, selon les techniques, peut être influencée par la densité, la température, la forme du matériau |
| Absorption IR | Détermination de la teneur en humidité surfacique du matériau, influencée par l'état de surface (réfléchissant ou très absorbant) |

La mesure de l'humidité dans les solides est souvent difficile en raison des multiples méthodes utilisées, qui peuvent donner des résultats différents en raison de mises en œuvre et de mesurandes différents. Il en résulte une situation où il existe beaucoup de

normes décrivant les procédures de mesure de l'humidité et où les résultats ne sont pas comparables. Le Tableau 2 montre une comparaison entre quelques normes utilisées pour la mesure d'humidité.

Tableau 2 : comparaison de quelques normes de mesure de l'humidité dans les solides selon la méthode utilisée.

| Norme | Titre | Année | Méthode |
|---------------------|--|---------|--|
| NF EN 13183 - 1 | | juin-02 | Méthode par dessiccation |
| NF EN 13183 – 2 | Teneur en humidité d'une pièce de bois scié | juin-02 | Méthode électrique par résistance |
| NF EN 13183 – 3 | | août-02 | Méthode capacitive |
| ISO 5068 – 1 | Charbons bruns et lignites - Détermination de l'humidité | févr-07 | Méthode gravimétrique indirecte pour l'humidité totale |
| ISO 5068 – 2 | | févr-07 | Méthode gravimétrique indirecte pour l'humidité de l'échantillon d'analyse |
| EN ISO 11461 | Détermination de la teneur en eau du sol en fraction volumique, à l'aide de carottiers | avr-14 | Méthode gravimétrique |
| NF EN ISO 18134 – 2 | Biocombustibles solides - Dosage de la teneur en humidité | avr-17 | Méthode gravimétrique |
| ISO 287 : 2017 | Papier et carton - Détermination de la teneur en humidité d'un lot | nov-17 | Méthode par séchage à l'étuve |

Cette situation conduit parfois à de nombreuses difficultés pour assurer la traçabilité au S.I. entre, d'une part, des instruments et techniques de mesure utilisés dans l'industrie, et d'autre part, des instruments et techniques de référence utilisés dans les laboratoires nationaux de métrologie ou laboratoires d'étalonnage. Cette situation renforce la nécessité d'assurer un lien entre les mesures secondaires et les mesures primaires pour assurer la traçabilité au SI, tout en fournissant les meilleures incertitudes pour le mesurande. Idéalement, l'ensemble de ces normes devraient proposer un moyen d'établir la traçabilité à une source commune en se référant au système SI. Ainsi l'analyse ne devrait plus être strictement axée sur l'application, mais plutôt sur le principe mesure et sa traçabilité au SI.

En complément de la problématique précédente, celle de l'échantillonnage et l'homogénéisation de matériaux solides, pour obtenir des résultats représentatifs quel que soit le type d'analyse, représente un sujet d'intérêt intimement lié à cette mesure. Avec les gaz et les liquides, cela est plus facile à réaliser qu'avec les solides. Dans ce dernier cas, l'échantillon peut être par exemple dissous ou broyé. Mais chaque étape

supplémentaire augmente le risque de modifier le contenu de l'analyse, ainsi des approches plus robustes sont préférées.

L'objectif principal de thèse était de développer un instrument de transfert industriel, permettant une mesure non destructive, permettant de réaliser une mesure de l'humidité dans les matériaux solides. Les travaux se sont déroulés en deux étapes. La première étape était basée sur l'étude et la caractérisation des techniques électromagnétiques pour la mesure traçable au SI de paramètres diélectriques ; elles sont décrites dans la première partie de ce manuscrit. La deuxième étape a été le déploiement et la validation de techniques primaires disponibles au *LNE-CETIAT* pour la mesure de l'humidité dans les solides, ceci afin d'établir une courbe d'étalonnage entre la grandeur diélectrique mesurée et la teneur en humidité.

Ma thèse s'inscrit dans le cadre de deux projets : le premier est financé par la *Métrologie Française* via le *LNE-DRST*. L'objectif de ce projet est le développement d'une infrastructure d'étalonnage pour permettre la traçabilité au SI des instruments de mesure d'humidité dans l'industrie. Ce qui a nécessité d'étendre les capacités du laboratoire en termes d'instruments et de techniques de mesure de l'humidité dans les solides. La motivation de ce projet découle des travaux antérieurs réalisés sur le sujet ainsi que du constat qu'à l'échelle industrielle certaines de ces mesures ne sont pas traçables au SI. Pour y parvenir, plusieurs techniques de mesure, directes et indirectes, ont été développées, améliorées et adaptées en fonction des conditions et des besoins de mesure.

Le *LNE-CETIAT* en collaboration avec l'*Institut Fresnel d'AMU (Aix-Marseille Université)* a développé également une cavité résonnante cylindrique pour mesurer les propriétés diélectriques des matériaux, à leur tour, peuvent être utilisés comme références étalons de contrôle pour d'une part estimer l'humidité dans le d'un matériau sous test et d'autre part valider d'autres méthodes de mesure.

Ce travail a permis le développement d'une infrastructure reposant sur un panel de plusieurs méthodes, primaires et secondaires, pour assurer la traçabilité au SI de mesures de l'humidité dans les matériaux solides. La méthode de la cavité résonnante a été sélectionnée selon plusieurs critères, tels que la difficulté et/ou l'impossibilité d'utiliser des techniques de référence dans un site industriel où les conditions de laboratoire ne sont pas présentes, l'impossibilité de mettre en œuvre des techniques coûteuses et lourdes dont le temps d'analyse est long pour certaines méthodes (par exemple, la méthode de la perte de masse au séchage). En plus, cette technique ne demande pas de mise en forme des échantillons comme dans le cas des cellules capacitives et des cellules coaxiales de transmission.

Le second projet est le projet européen *BiofMET* qui est financé par le programme *EMPIR* (Programme européen de métrologie pour l'innovation et la recherche) d'*EURAMET* (Association européenne des instituts nationaux de métrologie). Ce programme est cofinancé par les États participants et le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne. Ce projet rassemble des instituts nationaux de métrologie (*NMI*), des instituts désignés (*DI*), des universités et des industries tels que : *DTI (Danemark, le coordinateur de ce projet)*, *PTB (Allemagne)*,

TUBITAK (Turquie), CMI (République de Tchèque), IMBiH (Bosnie-Herzégovine), BRML (Roumanie), Verdo (Danemark), Prometec (Finlande), IST (Portugal), Aix Marseille Université - AMU (France) et le Centre technique français LNE-CETIAT (France).

Les objectifs spécifiques du projet sont les suivants :

1. Réaliser des mesures en ligne traçables pour la teneur en eau dans les biocarburants solides, pour les plages de mesure 5 % - 12 % (granulés de bois) et 20 % - 75 % (plaquettes de bois) avec une incertitude cible de 5 %.
2. Développer des méthodes améliorées d'échantillonnage des biocarburants (lorsque les méthodes en ligne ne peuvent pas être utilisées).
3. Déterminer de façon traçable la valeur calorifique des biocarburants solides en élaborant des méthodes validées pour la mesure en ligne de la teneur en cendres. En outre, développer des méthodes précises < 0,1 % de répétabilité absolue et 0,2 % de reproductibilité absolue pour déterminer la quantité et la composition de la teneur en cendres dans la plage de mesure 0 % à 1 %.
4. Développer des méthodes validées pour déterminer la quantité et la nature des impuretés dans les biocarburants liquides, y compris quantifier et qualifier les sous-produits inorganiques et organiques et élaborer une méthode traçable pour la détermination en ligne de la valeur calorifique des biocarburants liquides.



Figure 17 : réunion du projet *BiofMET* à l'*IST, Portugal*.

L'*Union Européenne* demande à ce que la biomasse atteigne au moins 27 % du mix énergétique des énergies renouvelables et les Nations unies ont inclus l'utilisation efficace des sources d'énergie renouvelables telles que la biomasse dans leurs objectifs de développement durable [56]. L'augmentation rapide de l'utilisation de la biomasse aura un impact sur le commerce international ainsi que sur la nécessité d'une utilisation

optimale du combustible et de la réduction des émissions. La mesure et la caractérisation rapides et fiables des biocarburants sont essentielles à ce développement. La réalisation de telles mesures est actuellement un défi important étant donné l'utilisation de méthodes hors ligne adaptées et lentes et de normes documentaires dont l'adéquation n'est pas vérifiée pour les biocarburants et insuffisante pour comprendre le contenu des carburants.

Ce projet recommande un cadre métrologique amélioré et le développement de méthodes de mesure en ligne, rapides, précises, reproductibles et traçables pour caractériser les principaux paramètres du biocarburant, par exemple, humidité, cendres, impuretés et valeur calorifique.

Les solutions technologiques développées pour les mesures d'humidité dans le cadre de ces projets peuvent également être considérées comme de nouvelles installations pour fournir un ensemble de données sur la permittivité diélectrique. Outre les utilisateurs finaux ciblés, les techniques développées peuvent potentiellement être appliquées dans d'autres domaines où le diagnostic en ligne ou l'analyse non destructive sont nécessaires, comme dans les secteurs du pétrole, chimique et du traitement de l'eau.

Dans le cadre du projet *BiofMET*, ce travail a permis de développer un instrument de transfert, dédié à la mesure de la teneur en humidité dans les matériaux solides, permettant d'assurer une traçabilité au SI, pour les mesures, directement sur site industriel.

1.5. Notions et vocabulaire métrologiques

Les acronymes métrologiques utilisés dans cette thèse se trouvent dans le Tableau 3.

Tableau 3 : acronymes métrologiques.

| Abréviations | Nom complet |
|--------------|---|
| GUM | Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) |
| VIM | Vocabulaire International de Métrologie (International Vocabulary of Metrology) |
| Unités SI | Système International d'Unités (International System of Units) |
| NMI | Instituts Nationaux de Métrologie (National Metrology Institutes) |

1.5.1. Notions métrologiques

Dans ce document, un certain nombre notions métrologiques sont employées. Afin de faciliter la lecture, et d'éviter de parcourir d'autres documents, pour comprendre le travail réalisé dans ma thèse, quelques définitions essentielles utilisées dans ce contexte sont citées dans ce paragraphe. Ces définitions sont issues du guide international *GUM*.

- **Norme de mesure** : réalisation de la définition d'une quantité donnée, avec valeur de quantité déclarée et incertitude de mesure associée, utilisée comme référence.
- **Norme primaire** : norme de mesure établie à l'aide d'une procédure de mesure de référence primaire choisie par convention.
- **Norme secondaire** : norme de mesure établie par étalonnage par rapport à une norme de mesure primaire pour une quantité du même type.
- **Étalonnage** : opération qui, dans des conditions spécifiées, établit dans un premier temps une relation entre les valeurs quantitatives et les incertitudes de mesure fournies par les normes de mesure et les indications correspondantes avec les incertitudes de mesure associées et, dans une deuxième étape, utilise cette information pour établir une relation pour obtenir un résultat de mesure à partir d'une indication.
- **Traçabilité** : propriété d'un résultat de mesure permettant de relier le résultat à une référence à travers une chaîne d'étalonnages documentée et ininterrompue, chacun contribuant à l'incertitude de mesure.

La chaîne de traçabilité schématise la dissémination des étalons de mesure : c'est une chaîne ininterrompue de références et d'instrumentations qui garantissent le raccordement jusqu'à l'unité avec une incertitude donnée (Figure 18).

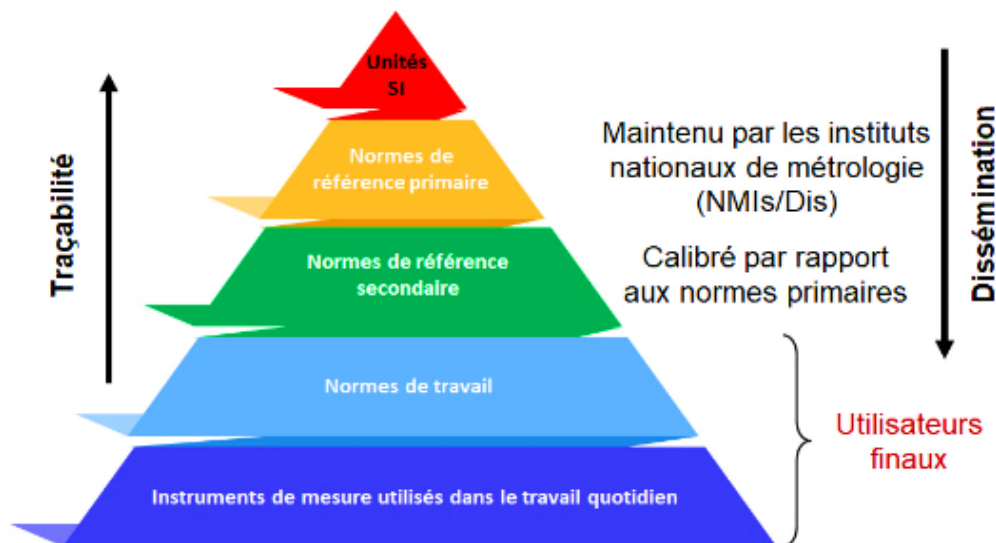


Figure 18 : schéma de la chaîne de traçabilité métrologique.

Pour permettre la comparabilité de deux résultats de mesures, provenant de sources différentes, la traçabilité de celles-ci est essentielle. En effet, si chaque mesure réalisée est traçable à une référence primaire et que chaque référence primaire a été trouvée compatible, en termes d'erreurs de justesse et d'incertitudes, lors de la réalisation d'une comparaison, alors les deux résultats de mesures sont comparables entre eux.

1.5.2. Concepts fondamentaux

Lorsqu'une quantité scalaire x est estimée à partir d'un échantillon de n observations $x_m(1), x_m(2), \dots, x_m(n)$;

- **Moyenne de l'échantillon** : c'est une mesure de centralité statistique qui représente la valeur moyenne d'un échantillon ou d'un ensemble de données.

$$m(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_m(i) \quad (18)$$

- **Variance de l'échantillon** : c'est une mesure statistique qui mesure la dispersion des valeurs des données pour un échantillon par rapport à la moyenne $m(x)$. Elle est définie par l'équation suivante :

$$v(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_m(i) - m(x))^2 \quad (19)$$




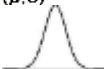

- **Ecart-type s** : c'est une mesure statistique qui indique à quel point les données sont dispersées autour de la moyenne.

$$s(x) = \sqrt{v(x)} \quad (20)$$

- **Incertitude-type** : incertitude du résultat d'une mesure exprimée en écart-type.
- **Évaluation du type A** (de l'incertitude) : méthode d'évaluation de l'incertitude par l'analyse statistique des séries d'observations.
- **Évaluation de type B** (de l'incertitude) : méthode d'évaluation de l'incertitude par des moyens autres que l'analyse statistique de séries d'observations.
- **Incertitude élargie** : quantité définissant un intervalle sur le résultat d'un mesurage dont on peut s'attendre à ce qu'il englobe une grande fraction de la distribution des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.
- **Facteur d'élargissement k** : nombre supérieur à un par lequel l'incertitude de mesure standard combinée est multipliée pour obtenir une incertitude élargie.
- **Lois de distribution** : également nommées lois de propagation d'incertitudes. Les lois de distribution sont un ensemble de règles et de méthodes qui permettent de calculer et évaluer l'impact de certaines variables sur un résultat. Ces lois sont

utilisées pour évaluer l'incertitude et la variabilité des résultats des mesures. Les différentes lois sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : lois de distribution.

| Information disponible | Loi de distribution et paramètres | Espérance | Variance | Usage type |
|---|---|--------------------------|---|---|
| Limite inférieure a et limite supérieure b | Rectangulaire (Uniforme) Limite inf : a Limite sup : b  | $E(X) = \frac{a+b}{2}$ | $V(X) = \frac{(b-a)^2}{12}$ | Résolution d'un appareil numérique Limites inférieure et supérieure d'une classe d'exactitude ^a ou d'un constat de vérification |
| Limite inf : a Limite sup : b Valeur la plus probable : c | Triangulaire  | $E(X) = \frac{a+b+c}{3}$ | $V(X) = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{18} - \frac{ab+ac+bc}{18}$ | Résolution (métrologie des masses) Visée |
| Cycle sinusoïdal Entre deux limites a et b | Loi en U (Dérivée d'Arc Sinus, U-shaped)  | $E(X) = \frac{a+b}{2}$ | $V(X) = \frac{(b-a)^2}{8}$ | Salle climatisée entre deux limites de température, dont la régulation suit une sinusoïde |
| Valeur plus probable μ et écart-type σ | Loi Normale (μ, σ)  | $E(X) = \mu$ | $V(X) = \sigma^2$ | Interprétation d'un certificat d'étalonnage $\sigma^2 = \left(\frac{U_p}{k_p}\right)^2$ |
| Série de valeurs x_1, \dots, x_n , issues d'une distribution gaussienne de moyenne inconnue et d'écart-type inconnu | Loi de Student ^b à $n-1$ degrés de liberté : $t_{n-1}\left(\bar{x}, \frac{s^2}{n}\right), \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$ | $E(X) = \bar{x}$ | $V(X) = \frac{(n-1)}{(n-3)} s^2$ | Moyenne et écart-type d'un ensemble de mesures (pour $n < 30$, au-delà, on peut faire l'approximation d'une loi normale) |
| Valeur la plus probable λ d'une grandeur strictement positive | Loi exponentielle de paramètre $1/\lambda$  | $E(X) = \lambda$ | $V(X) = \lambda^2$ | Comptage de particules, analyse de durée de vie |
| Résultats expérimentaux | Loi déterminée par des tests d'adéquation | | | Résultats expérimentaux, simulation de Monte Carlo antérieure |

- **Erreur de mesure** : c'est la différence entre la valeur mesurée et la valeur de référence du mesurande. Elle peut être causée par des facteurs tels que

l'imprécision de l'instrument de mesure, les erreurs d'étalonnage et les variations de température.

$$e_{\text{absolue}} = x_{\text{mesurée}} - x_{\text{référence}} \quad (21)$$

On distingue entre l'erreur absolue et l'erreur relative qui est définie par l'erreur de mesure absolue divisée par la valeur de référence du mesurande.

$$e_{\text{relative}} (\%) = \frac{x_{\text{mesurée}} - x_{\text{référence}}}{x_{\text{référence}}} \times 100 \quad (22)$$

- **Incertitude combinée** : c'est une estimation de l'incertitude totale d'une mesure qui prend en compte toutes les sources d'incertitudes, y compris les incertitudes de mesure, les incertitudes d'étalonnage, les incertitudes environnementales et les incertitudes liées à la méthode de mesure. Elle est généralement calculée en utilisant la loi de propagation des incertitudes pour déterminer comment les différentes incertitudes contribuent à l'incertitude totale de la mesure.

Généralement, un mesurande Y n'est pas mesuré directement, mais est déterminé à partir de N autres grandeurs (X_1, X_2, \dots, X_N) par une fonction ($f = (X_1, X_2, \dots, X_N)$) reliant ces grandeurs. En prenant y comme le résultat de la mesure de Y , et étant donné que toutes les grandeurs d'entrée sont indépendantes, l'incertitude-type de y , notée u , peut être déterminée à l'aide de la fonction f . L'incertitude-type de y , désignée par $u_c(y)$, est obtenue en combinant les incertitudes-types de chaque estimation de quantité comme suit :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (23)$$

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (24)$$

Où $f = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ est la relation fonctionnelle liant les estimations de quantité x_1, x_2, \dots, x_N .

1.5.3. Validation

La validation d'une méthode d'analyse est le processus par lequel on vérifie si la méthode est capable de fournir des résultats précis et fiables. Elle peut inclure des tests de linéarité, de sensibilité et de saut, ainsi que des essais comparatifs entre différents matériaux ou normes.

- **Comparaison Inter Laboratoires (CIL)** : l'organisation, la réalisation et l'évaluation de mesures ou d'essais sur des éléments identiques ou similaires par deux laboratoires ou plus, conformément à des conditions prédéterminées, telles que définies dans la norme *ISO/CEI 17043 : 2010* sur l'accréditation des programmes de comparaison des laboratoires, est appelée « comparaison entre laboratoires » (Figure 19). La comparaison entre laboratoires est une méthode

d'évaluation et de validation de la qualité des résultats obtenus par les laboratoires. Elle permet de vérifier la précision et la fiabilité des mesures effectuées par les laboratoires et de s'assurer que leurs résultats sont cohérents et représentatifs du produit testé. Elle offre également l'opportunité de comparer les performances des laboratoires entre eux.

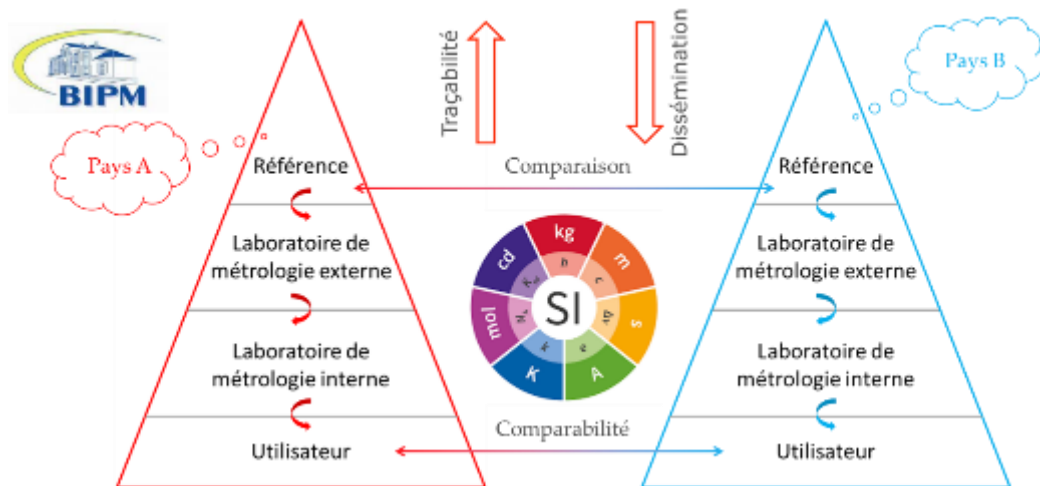


Figure 19 : comparaison inter laboratoires (CIL).

- **Ecart normalisé** : pour pouvoir comparer deux mesures entre elles, il faut un critère quantitatif pour indiquer si ces deux mesures sont considérées comme compatibles ou incompatibles. L'écart normalisé est un outil statistique qui permet de comparer les résultats d'un laboratoire à ceux d'un autre. Il mesure la différence entre les résultats observés et les résultats attendus entre les laboratoires, en tenant compte de la variabilité et des erreurs inhérentes à chaque laboratoire. Il permet de quantifier le degré de différence entre les résultats obtenus par chaque laboratoire et de déterminer si ces différences sont significatives ou non.

$$E_n = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2)}} \quad (25)$$

L'écart normalisé E_n entre deux processus de mesure donnant les valeurs x_1 et x_2 et d'incertitudes types $u(x_1)$ et $u(x_2)$.

Par convention, on qualifie souvent deux résultats de compatibles si leur écart normalisé vérifie la propriété $E_{ni} \leq 2$.

Partie I : Techniques secondaires utilisées

Chapitre 2 : Instrument de mesure utilisé avec les techniques électromagnétiques - Analyseur de réseau vectoriel

Pour mesurer les caractéristiques électromagnétiques d'un matériau dans une large gamme de fréquences avec les techniques électromagnétiques secondaires (cellules coaxiales et la cavité résonante) étudiées dans les travaux de cette thèse, l'instrument de mesure utilisé est l'analyseur de réseau vectoriel (VNA : « *Vector Network Analyzer* »). C'est un appareil de mesure électrique dédié aux hautes fréquences qui permet de déterminer les coefficients complexes de réflexion et de transmission d'un circuit électrique. Dans ce travail, nous utilisons un analyseur de réseau vectoriel - modèle *ANRITSU MS2038C* (Figure 20).



Figure 20 : photo de l'analyseur de réseau vectoriel utilisé *MS2038C* - fourni par *Anritsu*.

Le présent chapitre rappelle le principe de fonctionnement d'un VNA ainsi que la définition des paramètres *S* qui sont des quantités mesurées avec cet appareil. Ensuite, le modèle de mesure utilisé ainsi que la méthode d'estimation des incertitudes associées aux paramètres *S* ont été abordés. À la fin de ce chapitre, la méthode de vérification de la validité du système de mesure étalonné, afin d'assurer la traçabilité des paramètres *S* au Système International (SI) a été décrite.

2.1. Vocabulaire métrologique

Bien que plusieurs termes utilisés dans la métrologie du VNA aient des racines historiques, ils ne correspondent pas aux définitions utilisées aujourd'hui. Nous consacrons cette section à la définition de quelques termes nécessaires à la compréhension de cette thèse [57].

- **Étalonnage VNA** : le terme « étalonnage VNA » est utilisé pour décrire la détermination des coefficients d'erreur systématiques du VNA en mesurant un ensemble d'étalons de référence connus. Ce processus est basé sur un modèle d'erreurs qui relie les valeurs indiquées par le VNA (paramètres S bruts) aux paramètres S de l'appareil connecté au port de test du VNA. Cette terminologie n'est pas entièrement en accord avec la définition du terme « Étalonnage » dans le Vocabulaire International de Métrologie VIM.
- **Modèle d'erreur** : ce terme définit la procédure d'étalonnage et la correction d'erreurs VNA. Dans ce cas, le modèle d'erreurs n'est rien d'autre qu'un modèle de mesure VNA, réduit aux grandeurs d'influence (coefficients d'erreur) qui sont déterminées et corrigées lors de l'étalonnage du VNA.
- **Modèle de mesure** : ce terme désigne l'évaluation des incertitudes de mesure produites par le VNA. En effet, le modèle de mesure complet contient toutes les grandeurs d'influence, celles qui peuvent être corrigées (grandeurs d'influence) et celles qui restent non corrigées.
- **Coefficients d'erreur** : les coefficients d'erreur sont déterminés lors de l'étalonnage VNA en mesurant les étalons d'étalonnage.
- **Chaîne de traçabilité** : la première étape fondamentale de la chaîne de traçabilité des paramètres S est établie avec la caractérisation d'étalons d'étalonnage caractérisés d'une manière traçable au SI.
- **Étalons d'étalonnage** : les étalons d'étalonnage sont utilisés pour étalonner un VNA et déterminer ses coefficients d'erreur systématiques.
- **Étalons de vérification** : les normes de vérification sont utilisées pour vérifier que l'étalonnage du VNA a réussi. Quelle que soit la méthode d'évaluation de l'incertitude adoptée, il est conseillé de détenir un ensemble d'étalons de vérification caractérisés de manière traçable SI.
- **Normes de référence** : un certain nombre de normes seront nécessaires, comme suit :
 - Un kit d'étalonnage : au moins un kit d'étalonnage est nécessaire selon le type de connecteur utilisé. Le kit d'étalonnage utilisé dans ce travail pour étalonner le VNA est fourni par *Anritsu*, modèle 3653A (Figure 21), avec des connecteurs coaxiaux du type N mâle et femelle. Ce kit a servi à l'étalonnage du VNA pour l'ensemble des mesures présenté dans la suite de ce manuscrit.
 - Un kit de vérification : les étalons de vérification et d'étalonnage qui ont été étalonnés par le même laboratoire peuvent potentiellement être utilisés pour appliquer des critères de vérification plus précis. Le kit de vérification utilisé

est également fourni par *Anritsu* : modèle 3663A (Figure 22). Ce kit se compose de quatre étalons de référence : un atténuateur avec une atténuation calibrée de 20 dB (N°2222001), un deuxième atténuateur avec une atténuation calibrée de 50 dB (N°2222001), une ligne coaxiale à vide (N°1923002) et une deuxième ligne coaxiale à vide *Beatty* (N°181808).

- Atténuateur variable : il est utilisé pour vérifier la linéarité du VNA par rapport aux normes nationales d'atténuation.



Figure 21 : le kit d'étalonnage utilisé pour étalonner le VNA, fourni par *Anritsu* -
Modèle 3653A.



Figure 22 : le kit de vérification fourni par *Anritsu* -*Modèle 3663A.*

2.2. Rappel sur le fonctionnement d'un VNA

Pour mesurer les paramètres S d'un quadripôle, nous devons d'abord comprendre comment les ondes se propagent et par quels moyens nous pouvons les mesurer. En électrocinétique, un quadripôle est un élément de modèle d'un circuit électrique, dans lequel on le considère comme un bloc avec deux connexions d'entrée et deux connexions de sortie (Figure 23).

Une méthode courante pour connaître la fonctionnalité d'un quadripôle est de connaître sa matrice de transformation courant-tension, la matrice impédance [Z] et/ou la matrice admittance [Y]. La connaissance de l'une de ces deux matrices définit

totalemment la fonction pour un quadripôle linéaire. Or, à très hautes fréquences, notamment le domaine spectral qui nous intéresse dans ce travail, il est très difficile, voire impossible, de mesurer les tensions et les courants à cause des capacités et inductances parasites. Par conséquent, on peut dire que les matrices $[Z]$ et $[Y]$ sont inadaptées aux hautes fréquences. En utilisant les définitions des ondes réfléchies et transmises, un quadripôle à deux ports est représenté alors par ses quatre paramètres qu'il faut les déterminer pour pouvoir le caractériser. Ces paramètres sont appelés aussi paramètres de dispersion ou de répartition (« *Scattering parameters* » en anglais).

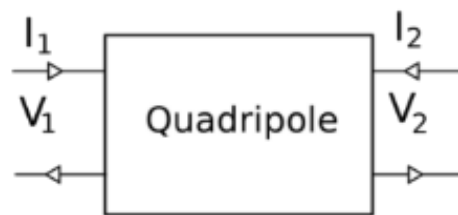


Figure 23 : tensions et courants appliqués à un quadripôle.

Le schéma fonctionnel générique (*Block Diagram*) d'un VNA à deux ports est schématisé par un diagramme de fluence dans la Figure 25. D'une manière ultra simplifiée représentée dans la figure 24, le VNA dispose d'une source hyperfréquence (RF) contrôlable au moyen d'un atténuateur, qui peut être commutée pour exciter le port 1 ou le port 2 du Dispositif Sous Test (DUT). Les coupleurs directionnels sont utilisés pour séparer les ondes incidentes, réfléchies et transmises dans le sens direct et le sens inverse. Les mélangeurs sont utilisés pour convertir les signaux RF en une fréquence intermédiaire (FI) – basse fréquence fixe.

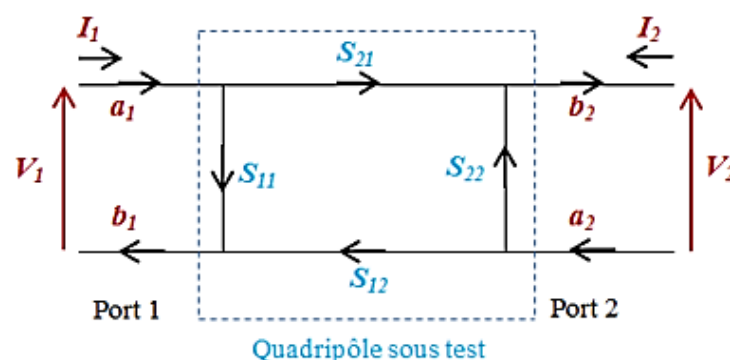


Figure 24 : diagramme de fluence dans le cas d'un quadripôle.

À partir des signaux a_i et b_i (voir Figure 25), les paramètres S du quadripôle peuvent être calculés selon les équations linéaires suivantes :

$$[b] = [S][a] \tag{26}$$

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (27)$$

On rappelle la signification physique des paramètres S :

S_{11} : le facteur de réflexion à l'entrée, la sortie étant adaptée ($a_2 = 0$).

$$S_{11} = \frac{\text{signal réfléchi au port 1}}{\text{signal incident au port 1}} = \frac{b_1}{a_1} \quad (28)$$

S_{21} : le facteur de transmission entrée - sortie, la sortie étant adaptée ($a_2 = 0$).

$$S_{21} = \frac{\text{signal transmis au port 2}}{\text{signal incident au port 1}} = \frac{b_2}{a_1} \quad (29)$$

S_{21} : le facteur de réflexion en sortie, l'entrée étant adaptée ($a_1 = 0$).

$$S_{12} = \frac{\text{signal transmis au port 1}}{\text{signal incident au port 2}} = \frac{b_1}{a_2} \quad (30)$$

S_{22} : le facteur de transmission sortie-entrée, l'entrée étant adaptée ($a_1 = 0$).

$$S_{22} = \frac{\text{signal réfléchi au port 2}}{\text{signal incident au port 2}} = \frac{b_2}{a_2} \quad (31)$$

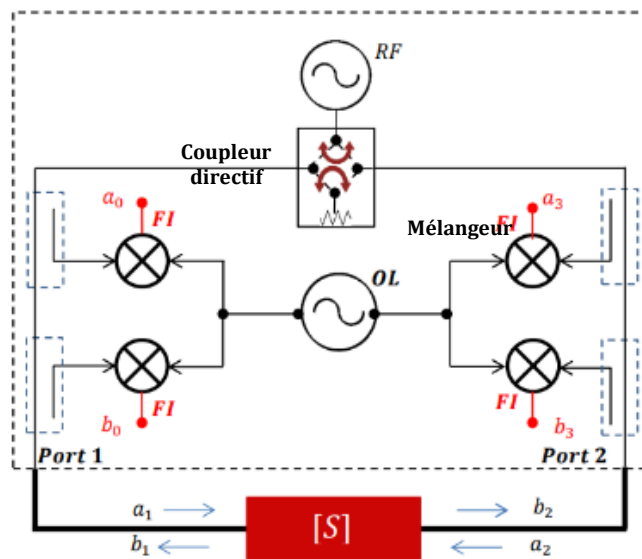


Figure 25 : schéma blocs pour un analyseur de réseau vectoriel - modèle à deux ports.

Les termes S_{11} et S_{21} correspondent aux paramètres S mesurés dans le sens direct (signal hyperfréquence délivré par le port 1). Les deux autres termes S_{22} et S_{12} sont déterminés en effectuant des mesures dans le sens inverse (signal hyperfréquence délivré par le port 2). Afin d'obtenir des résultats cohérents, il est indispensable de garder le même référentiel tout au long des mesures. Pour cela, la première étape indispensable est l'étalonnage du VNA.

Étalonnage d'un VNA

Bien que le VNA soit un récepteur hautement linéaire et que ses sources aient une pureté spectrale suffisante pour effectuer de bonnes mesures, il existe un certain nombre d'imperfections qui limite les mesures effectuées sans étalonnage. Ces imperfections comprennent :

- Les erreurs systématiques : ces erreurs sont dues aux imperfections de l'analyseur et à l'indétermination du plan de référence de phase. Ils sont invariants dans le temps.
- Les erreurs aléatoires : la principale cause est le bruit interne des composants imprévisibles (varient en fonction du temps).
- La dérive : les principales causes sont la température et l'utilisateur. Les performances du dispositif changent après la correction appliquée par l'exécution d'un nouvel étalonnage.

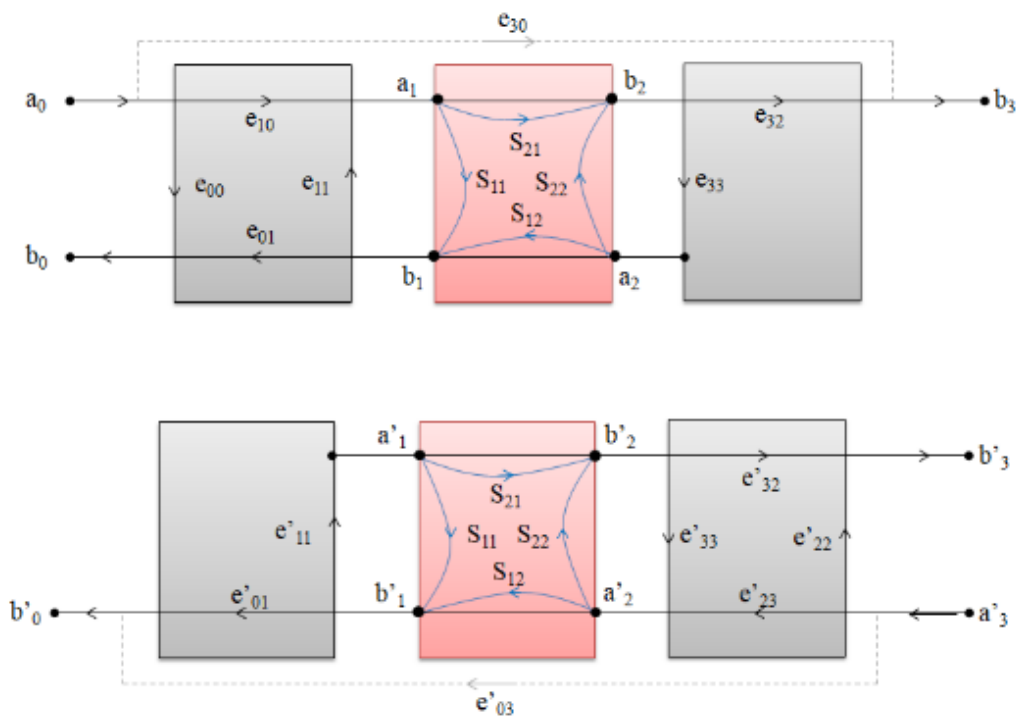


Figure 26 : organigramme du modèle d'erreurs à 12 termes – Sens direct et sens inverse.

Pour mesurer les paramètres S corrigés en utilisant un VNA à deux ports avec quatre voies de mesure, un modèle d'erreur à 16 termes minimisé après à un modèle de 12 termes (Figure 26), est couramment utilisé dans ce cas. Ces termes comprennent les erreurs de directivité, d'adaptation au port et de suivi ainsi que les termes de fuite (Tableau 5).

Plusieurs techniques d'étalonnage basées sur le modèle d'erreur à 12 termes ont été développées, en utilisant toute combinaison suffisante d'étalons à un ou deux ports. Les méthodes d'étalonnage les plus populaires sont : la méthode *Short-Open-Load-Reciprocal* (SOLR), *Thru-Reflect-Line* (TRL), *Line-Reflect-Line* (LRL) et *Short-Open-Load-Thru* (SOLT) également connue sous le nom de TOSM. Lors de la réalisation de mesures sur des systèmes coaxiaux, la méthode d'étalonnage VNA la plus recommandée est la méthode SOLT [58]. Les 12 termes d'erreur du modèle utilisé dans ce travail sont listés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : liste des coefficients d'erreur du modèle d'erreur à 12 termes

| Type | Terme d'erreur | |
|---------------------------------------|----------------|------------------|
| | Port 1 (F) | Port 2 (R) |
| Directivité | e_{00} | e'_{33} |
| Adaptation de source | e_{11} | e'_{22} |
| Réponse fréquentielle en réflexion | $e_{10}e_{01}$ | $e'_{23}e'_{32}$ |
| Adaptation en charge | e_{22} | e'_{11} |
| Réponse fréquentielle en transmission | $e_{10}e_{32}$ | $e'_{23}e'_{01}$ |
| Diaphonie | e_{30} | e'_{30} |

Rappels statistiques - Quantités vectorielles

Les paramètres S mesurés avec le VNA sont des grandeurs complexes. Le paragraphe présent rappelle quelques formules statistiques utilisées dans ce cas. Si la grandeur complexe $x = Re[x] + j Im[x]$, avec l'unité imaginaire j , est estimée à partir d'un échantillon de n observations $x_m(1), x_m(2), \dots, x_m(n)$;

La moyenne de l'échantillon est :

$$m(x) = m(Re[x]) + j m(Im[x]) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Re [x]_m(i) + j \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Im [x]_m(i) \quad (32)$$

La matrice de covariance de la série de mesures est :

$$v = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} \end{bmatrix} \quad (33)$$

$$v_{11} = v(Re[x]) \quad (34)$$

$$v_{22} = v(Im[x]) \quad (35)$$

$$v_{12} = v_{21} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Re [x]_m(i) - m(Re[x]))(Im [x]_m(i) - Im [x]_m(i)) \quad (36)$$

Avec $v(\cdot)$ la variance scalaire et $m(\cdot)$ la moyenne scalaire selon les équations (32) et (33) successivement.

2.5. Évaluation d'incertitudes avec la méthode « Ripple »

Depuis plusieurs années, les laboratoires nationaux et internationaux ont travaillé sur la thématique de la mesure des paramètres S. Différentes comparaisons internationales ont été réalisées dans ce domaine, la première était la comparaison *CCEM.RF-K5.a.CL* (1991 - 1997), entre deux laboratoires *NIST* et *LCIE*, qui portait sur la mesure des appareils équipés de connecteurs de précision (*Precision Connector* : PCx avec x correspondant généralement au diamètre extérieur de la ligne coaxiale) avec un diamètre extérieur de 7mm : PC7 [59]. Deux autres comparaisons ont suivi : *Euromet.EM.RF-S16* (2000-2003) et *CCEM.RF-K5.b.CL* (2003 - 2006), avec des dispositifs équipés de connecteurs 2,4 mm puis 7 mm du type N respectivement [60] [61]. Cependant, toutes ces comparaisons montrent des différences entre les laboratoires utilisant des systèmes de mesures différents notamment au niveau du type d'analyseur de réseau utilisé, de la méthode d'étalonnage appliquée et des étalons associés employés par chaque laboratoire. Tous ces facteurs ne permettaient pas une comparaison équitable des deux types de systèmes en question. Ensuite, une comparaison a été menée au *LNE (Laboratoire National de métrologie et d'Essais)* basée sur l'utilisation des mêmes étalons et sur l'application de la même méthode d'étalonnage. Ce travail montre l'équivalence entre les deux types d'analyseurs de réseaux différents et la pertinence d'un chemin de traçabilité des mesures de paramètres S via un analyseur de réseau commercial, certainement plus avantageux pour des raisons de rapidité d'exécution et de commodité de mise en œuvre [62]. Ce travail a été mis au point et actualisé en 2012 par les différents partenaires du projet *EURAMET*. Néanmoins, le domaine de la métrologie du VNA a connu un progrès important au cours des dernières années, ce qui a nécessité une révision et une mise à jour de ce guide. Le guide *EURAMET cg-12* actualisé (*Guidelines on the Evaluation of Vector Network Analysers (VNA)*) [57] tient compte des développements récents en métrologie VNA et présente une approche prospective et conforme à la norme *GUM* pour évaluer l'incertitude de mesure des paramètres S. Ce guide constitue la base de cette partie du travail qui se porte sur la mesure traçable des paramètres S au SI.

2.5.1. Sources d'incertitudes et processus de mesure

La précision des mesures des paramètres S est affectée par les facteurs suivants :

- Le bruit de fond ou le bruit de trace, la non-linéarité, la dérive et l'isolation qui peuvent être des sources d'erreurs propres à l'appareil de mesure (en réalité les composants du VNA, par exemple les mélangeurs ne sont pas linéaires, les ports du VNA ne sont pas isolés...
- La fréquence et la puissance qui sont des grandeurs d'influence, mais elles sont négligeables par rapport à d'autres facteurs.

- La stabilité des câbles et la répétabilité des connexions sont aussi des sources d'erreurs : dans ce cas, on parle de l'interface même entre le VNA et le composant mesuré (stabilité mécanique intrinsèque).
- Les étalons ou le kit de calibration utilisés pour l'étalonnage du VNA.

Le processus de mesure avec un VNA peut être divisé en deux étapes essentielles : l'étalonnage et le calcul. L'étalonnage sert à corriger les erreurs systématiques au moyen d'un kit d'étalonnage mécanique qui est également utilisé pour estimer les incertitudes liées aux différentes sources d'influence. Le processus de mesure est illustré dans la Figure 27.

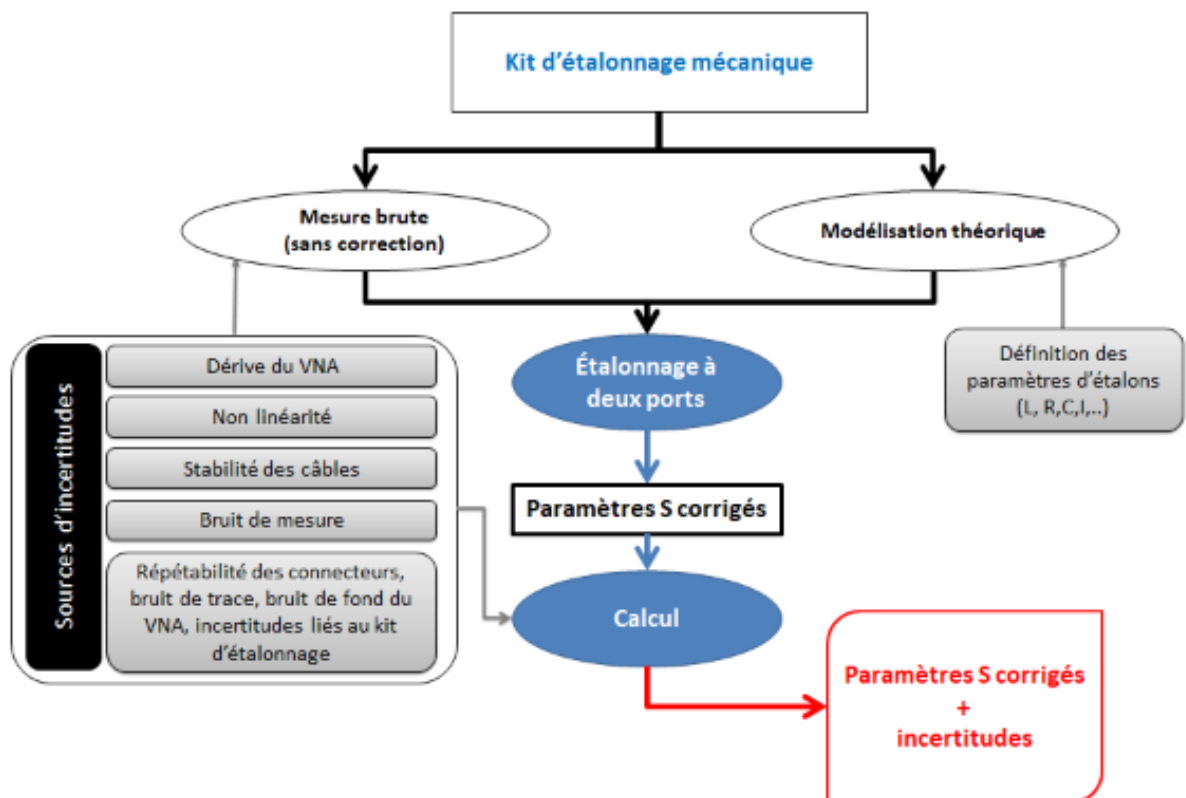


Figure 27 : diagramme de propagation des incertitudes pour les mesures des paramètres S avec un VNA.

2.5.2. Modèle de mesure en réflexion et en transmission

Il existe deux méthodes d'évaluation d'incertitudes liées aux mesures effectuées avec un VNA : la première est la méthode rigoureuse et la seconde est la méthode de l'ondulation appelée également méthode « Ripple ». Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la méthode d'ondulation qui est basée sur l'utilisation d'un VNA calibré.

L'analyse de l'incertitude nécessite un modèle mathématique appelé modèle de mesure (équation (23)). Dans la métrologie du VNA, il établit un lien entre les grandeurs d'influences, par exemple la caractérisation des normes d'étalonnage VNA ou des

paramètres de l'appareil VNA en tant que bruit, non-linéarité et dérive, et les paramètres S du DST (Dispositif Sous Test).

Pour fournir aux paramètres S du DST des incertitudes associées, un modèle de mesure est demandé. Les incertitudes associées aux paramètres S sont transmises par le modèle de mesure réduit. Le modèle de mesure utilisé avec la méthode d'ondulation est basé sur le modèle de mesure résiduelle présenté dans la Figure 28 (modèle pour une mesure à 2 ports), en supposant essentiellement que le VNA mesure les paramètres S corrigés.

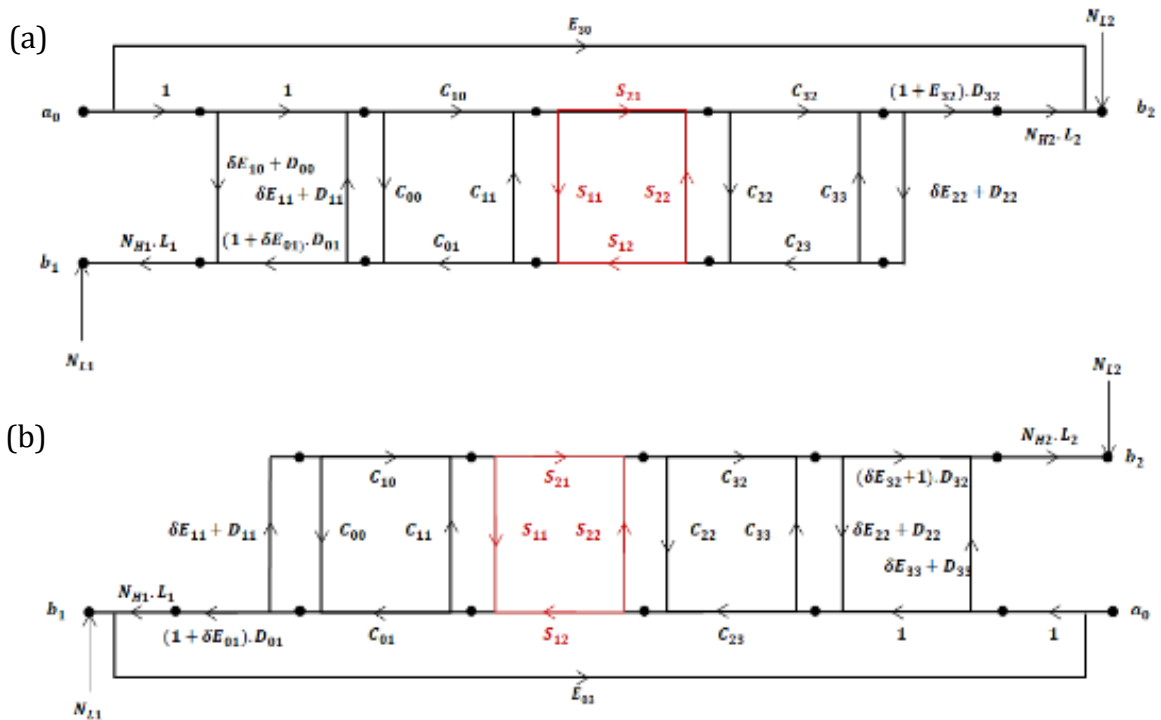


Figure 28 : graphiques de flux de signal du modèle de mesure VNA - à deux ports - basé sur le modèle d'erreurs à douze termes avec des termes supplémentaires influençant les mesures. (a) sens direct (F). (b) sens inverse (R). Les paramètres présentés dans ces graphiques sont définis dans le Tableau 6.

Les incertitudes associées aux estimations des paramètres S du DST sont décrites par les équations suivantes [63] :

$$[u(\hat{S}_{11})]^2 = [u(\delta \hat{E}_{00}^F)]^2 + [|\hat{S}_{11}^c|u(\delta \hat{E}_{01}^F)]^2 + [|\hat{S}_{11}^c|^2 u(\hat{E}_{11}^F)]^2 + [|\hat{S}_{21}^c \hat{S}_{12}^c|u(\delta \hat{E}_{22}^F)]^2 + [|\hat{S}_{11}^c|u(\hat{L})]^2 + [|\hat{S}_{21}^c \hat{S}_{12}^c|u(\hat{C}_{22})]^2 + [u(\hat{R}_{S11})]^2 \quad (37)$$

$$[u(\hat{S}_{21})]^2 = [|\hat{S}_{11}^c \hat{S}_{21}^c|u(\hat{E}_{11}^F)]^2 + [|\hat{S}_{22}^c \hat{S}_{21}^c|u(\delta \hat{E}_{22}^F)]^2 + [|\hat{S}_{21}^c|u(\delta \hat{E}_{32}^F)]^2 + [u(\delta \hat{E}_{30}^F)]^2 + [|\hat{S}_{21}^c|u(\hat{L})]^2 + [|\hat{S}_{21}^c|u(\hat{C}_{32})]^2 + [|\hat{S}_{21}^c \hat{S}_{22}^c|u(\hat{C}_{22})]^2 + [u(\hat{R}_{S21})]^2 \quad (38)$$

$$[u(\hat{S}_{12})]^2 = [|\hat{S}_{22}^c \hat{S}_{12}^c| u(\hat{E}_{22}^R)]^2 + [|\hat{S}_{11}^c \hat{S}_{12}^c| u(\delta \hat{E}_{11}^R)]^2 + [|\hat{S}_{12}^c| u(\delta \hat{E}_{01}^R)]^2 + [u(\delta \hat{E}_{03}^R)]^2 + [|\hat{S}_{12}^c| u(\hat{L})]^2 + [|\hat{S}_{12}^c| u(\hat{C}_{23})]^2 + [|\hat{S}_{12}^c \hat{S}_{22}^c| u(\hat{C}_{22})]^2 + [u(\hat{R}_{S12})]^2 \quad (39)$$

$$[u(\hat{S}_{22})]^2 = [u(\delta \hat{E}_{33}^R)]^2 + [|\hat{S}_{22}^c| u(\delta \hat{E}_{32}^R)]^2 + [|\hat{S}_{22}^c|^2 u(\hat{E}_{22}^R)]^2 + [|\hat{S}_{21}^c \hat{S}_{12}^c| u(\delta \hat{E}_{11}^R)]^2 + [|\hat{S}_{22}^c| u(\hat{L})]^2 + [|\hat{S}_{22}^c| u(\hat{C}_{32})]^2 + [|\hat{S}_{22}^c| u(\hat{C}_{23})]^2 + [|\hat{S}_{22}^c|^2 u(\hat{C}_{22})]^2 + [u(\hat{C}_{33})]^2 + [u(\hat{R}_{S22})]^2 \quad (40)$$

Les termes \hat{S}_{ij}^c désignent les paramètres S corrigés. $\delta \hat{E}_{ij}^R$ et $\delta \hat{E}_{ij}^F$ correspondent aux coefficients d'erreur résiduels respectivement dans le sens direct et dans le sens inverse. Les termes de dérive \hat{D}_{ij} font également partie des incertitudes associées aux estimations des coefficients d'erreurs résiduels. Les termes \hat{C}_{ij} désignent les mouvements de câbles. Le terme \hat{L} désigne la non-linéarité. Les termes \hat{R}_{Sij} résument tous les effets aléatoires (Voir Tableau 6).

Tableau 6 : tableau montrant les différentes sources d'incertitudes.

| Source d'incertitude | Symbole | Générateurs d'incertitude |
|------------------------------------|------------------------------------|---|
| Directivité | δE_{00} et δE_{33} | - Non corrélé pour chaque mesure. - Dépend du bruit de l'appareil VNA ou de la définition du bruit de trace. |
| Linéarité | \hat{L}_i | - Corrélé pour chaque mesure. - Dépend de la définition de linéarité de l'appareil VNA. |
| Dérive | \hat{D}_{ij} | - Non corrélé pour chaque mesure. - Dépend de la définition de la dérive de l'appareil VNA. |
| Câble | \hat{C}_{ij} | - Non corrélé pour chaque position de câble. - Dépend de la définition de la stabilité de câble. |
| Désadaptation de la source | δE_{11} et δE_{22} | - Non corrélé à chaque nouvelle connexion. - Dépend de la définition de la répétabilité du connecteur. |
| Réponse fréquentielle en réflexion | δE_{01} et δE_{32} | - Non corrélé à chaque nouvelle connexion. - Dépend de la définition de la répétabilité du connecteur. |

2.5.3. Procédures de caractérisation des contributions à l'incertitude

Dans cette partie, nous décrivons la procédure de la détermination des termes d'incertitude réalisée pour chaque contribution. Le bilan d'incertitudes préparé dans ce

travail est spécifique pour une mesure à deux ports, dans la bande de fréquences [0,1 MHz – 3 GHz], en étalonnant le VNA selon la méthode SOLT. La bande de fréquences a été choisie selon le besoin de mesures avec les techniques secondaires. Les procédures de caractérisation détaillées dans ce paragraphe sont adaptées à la méthode de mesure et aux équipements utilisés pour la réalisation de travaux de thèse.

Quoique les paramètres S soient des quantités complexes, il n'est pas nécessaire d'interpréter les incertitudes générées dans ce contexte comme des incertitudes estimées des quantités à valeur complexe. Les composantes réelles et imaginaires de l'estimation à valeur complexe du paramètre S peuvent être considérées comme ayant des incertitudes de même taille, en supposant qu'il n'y ait aucune corrélation entre elles ($u(S_{ij}) = u(\text{Re}[S_{ij}]) = u(\text{Im}[S_{ij}])$). Selon la référence [64], cela correspond à une zone d'incertitude circulaire dans le plan complexe. En utilisant les techniques classiques de propagation de l'incertitude, cette incertitude peut être convertie en incertitude de magnitude et de phase.

Les incertitudes associées à l'amplitude et à la phase sont dérivées à l'aide de la propagation de l'incertitude linéaire comme suit :

$$u(|S_{ij}|) = u(S_{ij}) \quad (41)$$

$$u(\arg(S_{ij})) = \frac{u(S_{ij})}{|S_{ij}|} \quad (42)$$

La transformation entre les unités linéaires et logarithmiques est également effectuée en utilisant la propagation d'incertitude linéaire suivante :

$$X_{log} = 20 \log_{10} X_{lin} \rightarrow u(X_{log}) = \frac{20}{\log_{10}} \cdot \frac{u(X_{lin})}{X_{lin}} \cong 8,686 \cdot \frac{u(X_{lin})}{X_{lin}} \quad (43)$$

$$X_{lin} = 10^{\frac{X_{log}}{20}} \rightarrow \frac{u(X_{lin})}{X_{lin}} = \frac{\log_{10}}{20} \cdot u(X_{log}) \cong 0,1151 \cdot u(X_{log}) \quad (44)$$

Pour chaque type de connecteur, la méthode d'ondulation nécessite au moins une ligne d'air diélectrique sans cordon. La longueur nominale de la ligne air diélectrique doit être comprise entre 75 mm et 300 mm, selon le guide. Des écarts dans les dimensions géométriques peuvent être utilisés pour estimer l'écart dans l'impédance caractéristique électrique de la ligne air-diélectrique, basée sur l'équation suivante :

$$Z_0 \cong 59.939 \ln \left(\frac{d_o}{d_c} \right) \quad (45)$$

Où d_o et d_c indiquent les diamètres de conducteur extérieur et central de la ligne air diélectrique, respectivement.

Dans ce travail, nous avons utilisé une ligne à air diélectrique du type N, fournie par *Anritsu*, qui mesure 10 cm de long et a une impédance typique de 50 Ω . Cette ligne a un diamètre intérieur de 3,03 mm et un diamètre extérieur de 7 mm, ce qui donne une valeur d'impédance Z_0 égale à 50,19 Ω .

Les sous paragraphes suivants discutent les procédures expérimentales réalisées pour calculer l'incertitude liée à chaque terme d'erreur.

2.5.3.1. La non-linéarité

La non-linéarité du VNA combine les effets de différents composants : amplificateurs, filtres, non-linéarités ADC, etc. En raison du manque d'accès aux composants individuels dans un VNA, il est généralement plus pratique de caractériser la non-linéarité au niveau des rapports de signal du récepteur, c'est-à-dire les paramètres S, en utilisant un dispositif d'atténuation par paliers.

La procédure (décrite dans la Figure 29) est adaptée pour déterminer les incertitudes associées à la meilleure estimation du terme de non-linéarité \hat{L} . La meilleure estimation est $\hat{L} = 1$.

Pour calculer ces composants d'incertitude, nous avons raccordé un atténuateur variable manuel à plots caractérisé avec des paliers de 10 dB avec une atténuation maximale 60 dB (Figure 30). L'atténuateur manuel GKTS2-2-69-18-A7-B-N (M,F) (Figure 30), fourni par Anritsu, a été utilisé pour réaliser cette tâche. L'atténuateur a été étalonné par le LNE avec étalonnage COFRAC sous accréditation 2-41, la valeur de référence est notée $A_{ref}(j)$ avec $j = 1 ; 2 ; 3 \dots$ indiquant le pas d'atténuation. Nous avons mesuré après, les $S_{21}(j)$ des paramètres S corrigés du dispositif d'atténuation pour chaque état $j = 0 ; 1 ; 2 ; 3 \dots$ ($j = 0$ et représente l'atténuation résiduelle de l'appareil 0 dB), sur quatre valeurs de fréquences couvrant la bande de fréquences du travail (100 MHz, 1 GHz, 2 GHz et 3 GHz).

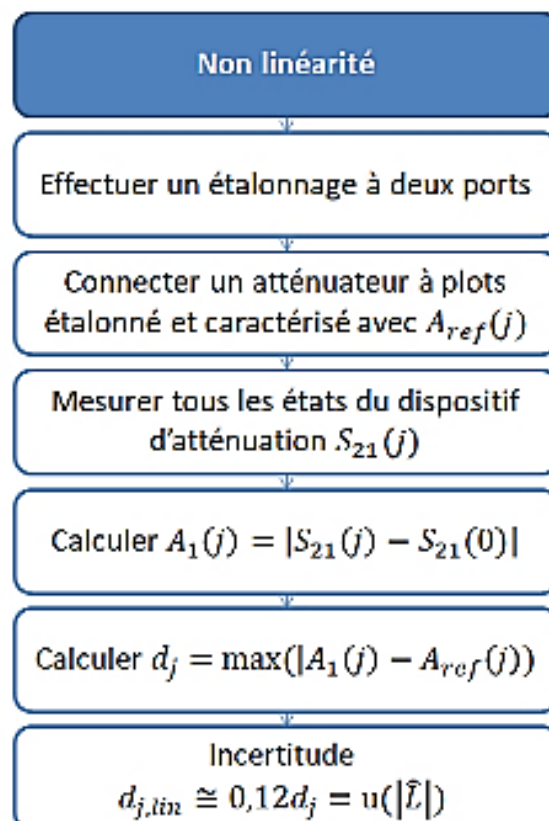


Figure 29 : caractérisation de la non-linéarité du VNA conformément à la procédure détaillée ci-dessus.

La valeur d'incertitude liée à la non-linéarité du VNA est estimée finalement en prenant la valeur maximale de l'erreur $d_j = \max\{|A_1(j) - A_{ref}(j)|\}$ et en la transformant en unités linéaires selon l'équation (44).

Avec ;

$$A_1(j) = |S_{21}(j)| - |S_{21}(0)| \quad (46)$$



Figure 30 : photo de l'atténuateur variable manuel *GKTS2-2-69-18-A7-B-N (M,F)*, fourni par *Anritsu*, connecté au VNA.

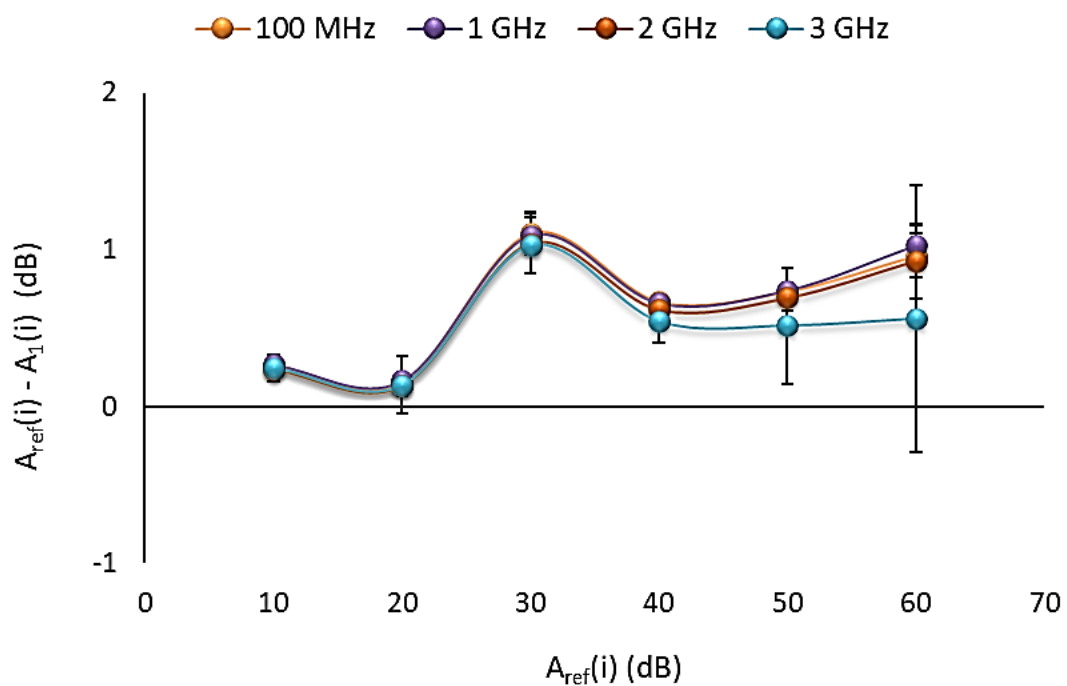


Figure 31 : caractérisation de la non-linéarité du VNA conformément à la procédure. La différence entre la valeur mesurée et la valeur de référence de l'atténuation incrémentale est indiquée pour toute la plage d'atténuation jusqu'à 60 dB.

Les résultats des mesures d'atténuation pour les différentes fréquences sont montrés dans la Figure 31. La valeur d'incertitude associée à la non-linéarité estimée conformément à la procédure mentionnée est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : les valeurs d'incertitudes estimées associées à la non-linéarité.

| Source d'incertitude | Symbole | Valeur d'incertitude estimée |
|----------------------|----------------|------------------------------|
| Non-linéarité | $u(\hat{L})$ | 0,00372 |

2.5.3.2. La dérive

La procédure décrite dans ce paragraphe détermine les incertitudes associées aux estimations de la dérive des coefficients d'erreur, représentées par les termes \hat{D}_{ij} dans les modèles de mesure. Notant que la directivité désigne la relation entre le signal de fuite et le signal réfléchi.

Deux méthodes sont proposées par le guide EURAMET pour estimer ce type d'incertitude. L'une utilise une unité d'étalonnage électronique (ECU), l'autre peut être réalisée sans ECU. Dans notre cas, nous avons eu recours à la procédure sans ECU en réalisant une connexion directe entre les deux ports du VNA étalonné. Pour calculer les différentes composantes liées à la dérive, la méthode illustrée dans la Figure 34 a été adaptée en fonction du cas de mesure.

Vingt-huit mesures des paramètres $S_{ij}(t)$ ont été prises pendant dix heures. Les résultats obtenus pour les paramètres S_{11} et S_{22} sont affichés dans la Figure 32, et ceux des paramètres S_{12} et S_{21} dans la Figure 32.

La ligne orange dans les figures 33 et 34 définit la valeur d'incertitude maximale sur la bande de fréquence de travail dans les deux figures. Les valeurs des incertitudes estimées des mesures expérimentales sont indiquées dans le Tableau 8.

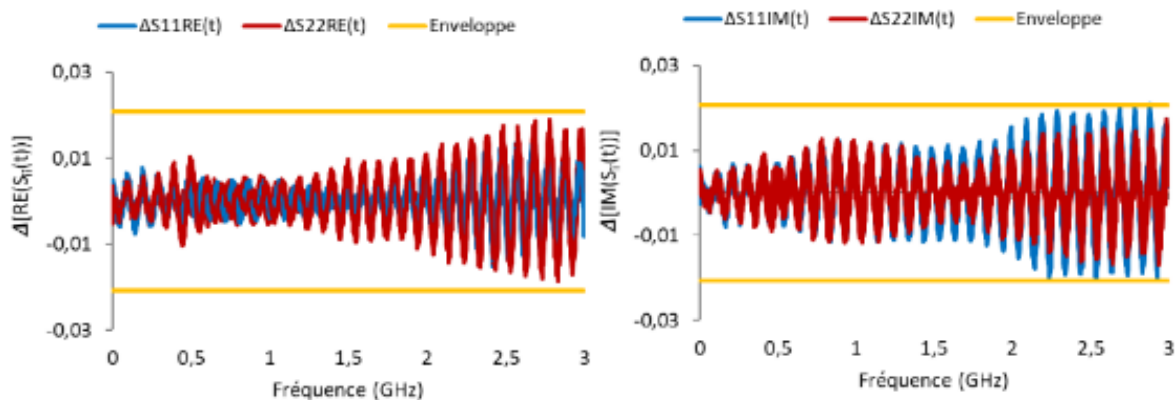


Figure 32 : parties réelles et imaginaires du paramètre S_{11} et S_{22} . Estimation des incertitudes liées à la dérive – composants D_{00} et D_{11} .

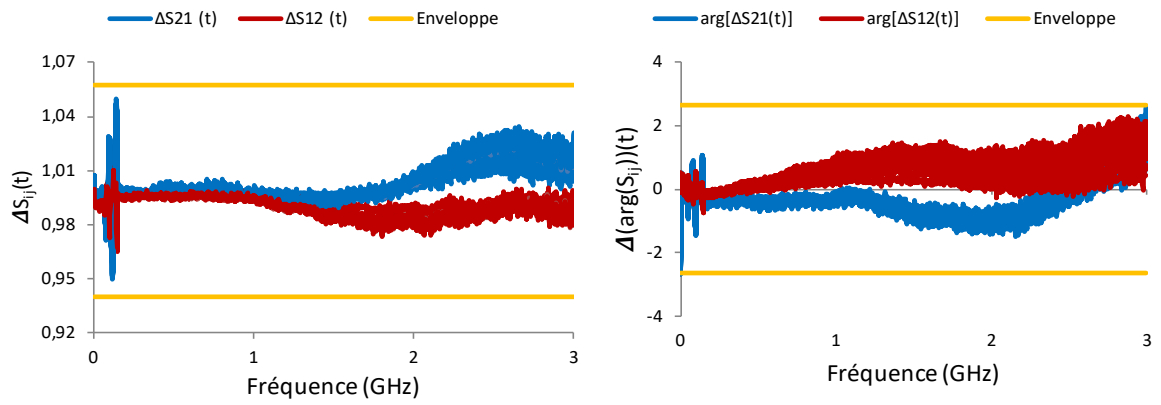


Figure 33 : valeurs des amplitudes et des phases des paramètres S_{12} et S_{21} - des incertitudes liées à la dérive – composants D_{10} et D_{01} .

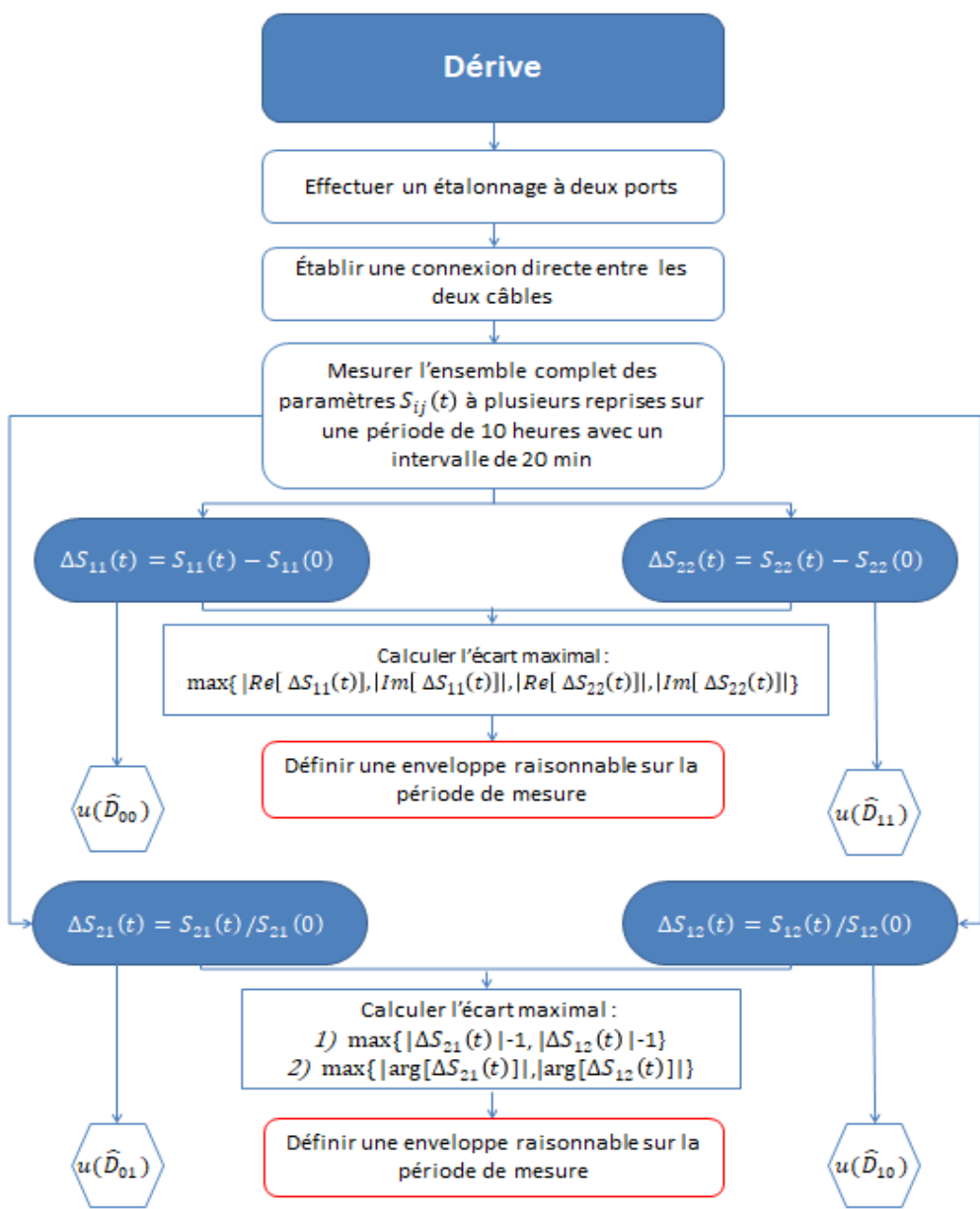


Figure 34 : caractérisation des contributions aux incertitudes liées à la dérive.

Tableau 8 : valeurs estimées d'incertitudes liées à la dérive.

| Source d'incertitude | Valeur estimée d'incertitude | |
|----------------------|-------------------------------|------------|
| Dérive | $\hat{D}_{00} = \hat{D}_{33}$ | 1,1143E-02 |
| | $\hat{D}_{01} = \hat{D}_{32}$ | 2,7251E-02 |
| | $\hat{D}_{10} = \hat{D}_{32}$ | 7,4478E-03 |
| | $\hat{D}_{11} = \hat{D}_{22}$ | 1,0912E-02 |

2.5.3.3. Stabilité des câbles

Les câbles du port de test sont sensibles aux variations de température, aux mouvements et aux autres influences mécaniques.

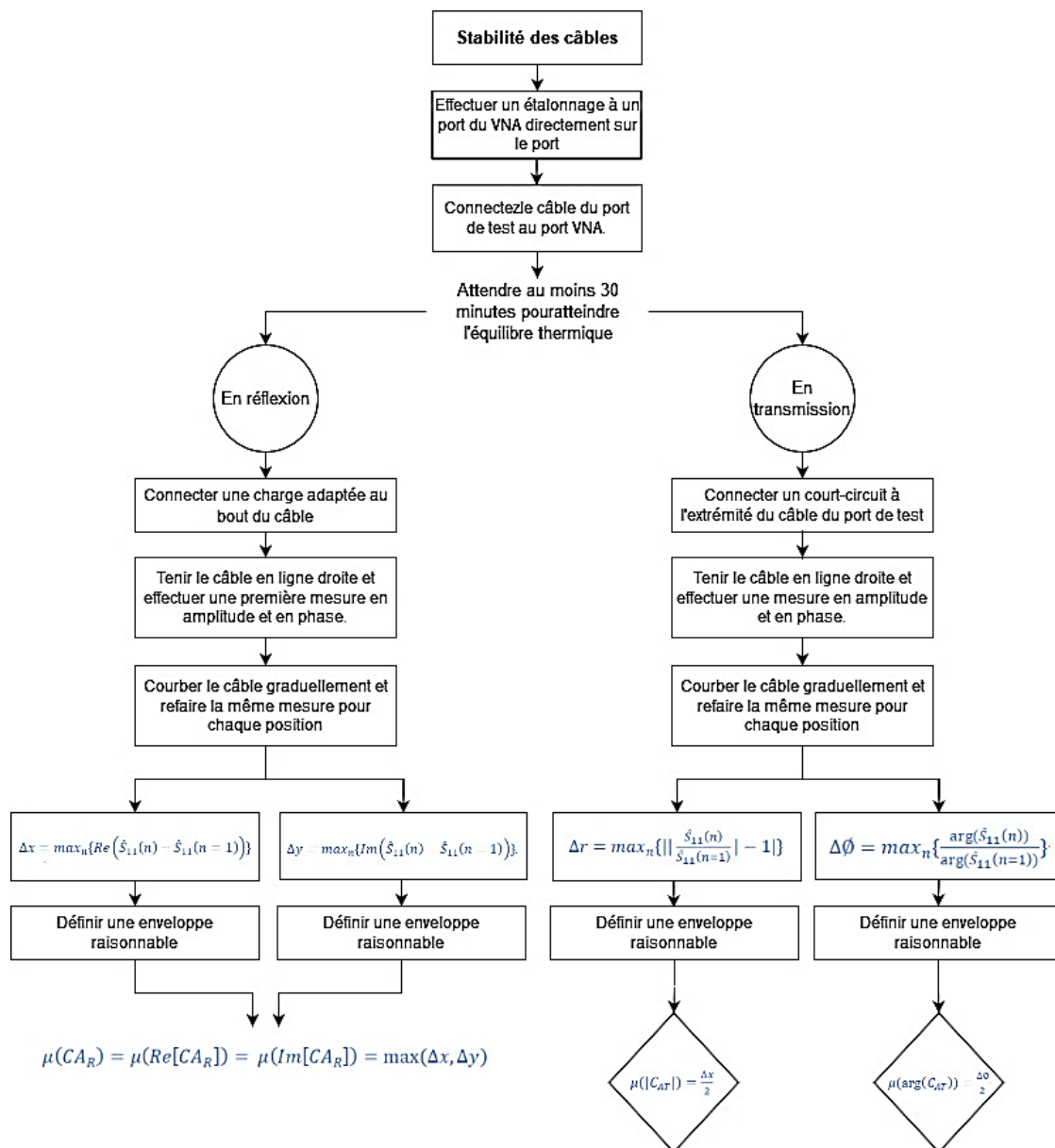


Figure 35 : organigramme du processus d'estimation des incertitudes relatives à la stabilité des câbles.

Pour les mesures qui impliquent plus d'un port VNA comme dans notre cas de mesure, le mouvement du câble est inévitable. Même pour les câbles du même type, les différences de stabilité peuvent être tout à fait significatives.

La procédure présente (décrite dans la Figure 35) vise une caractérisation des incertitudes associées aux estimations des termes \hat{C}_{AR} (réflexion par câble) et \hat{C}_{AT} (transmission par câble). Les meilleures estimations sont $\hat{C}_{AR} = 0$ et $\hat{C}_{AT} = 1$.

Dix mesures ont été réalisées pour dix différentes courbures de câble. Les mouvements des câbles ont été choisis de façon similaire aux configurations de mesure que nous effectuons. Ceci a permis de mieux évaluer les incertitudes associées à la stabilité des câbles.

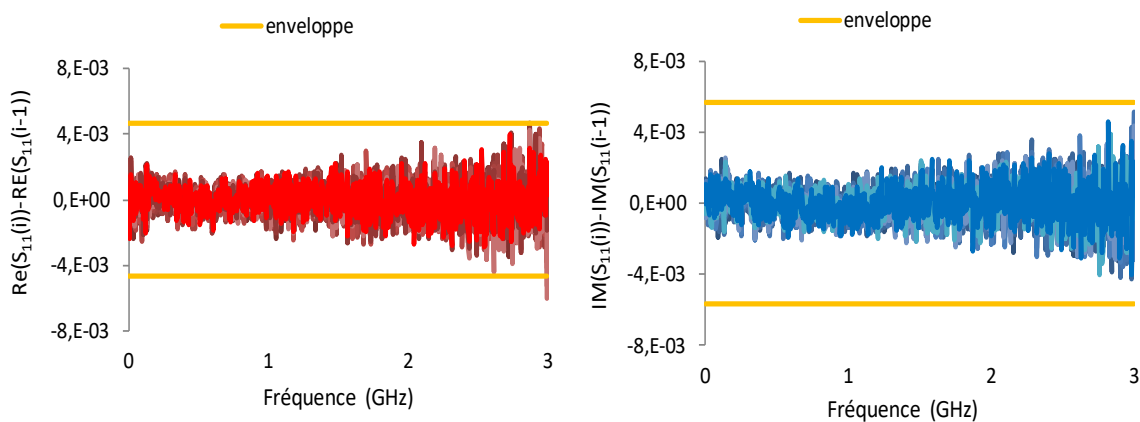


Figure 36 : parties réelles et imaginaires du paramètre S_{11} pour dix courbures de câble différentes- Estimation de l'incertitude C_{AR} liée à la stabilité de câble.

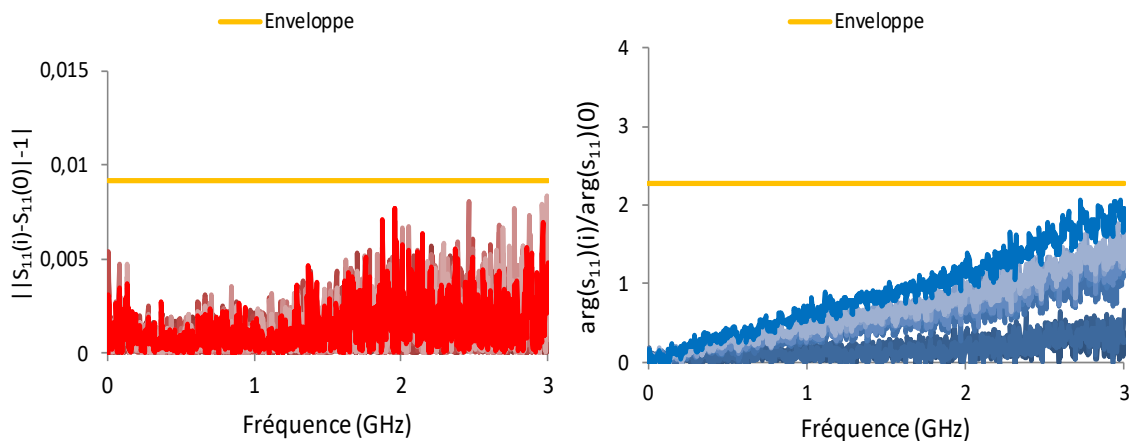


Figure 37 : amplitudes et phases normalisés pour dix différentes courbures de câble - Estimation de l'incertitude C_{AT} liée à la stabilité des câbles.

Les valeurs des incertitudes liées à la stabilité des câbles sont prises selon les enveloppes tracées dans chaque figure en orange. Ces valeurs sont affichées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : valeurs estimées des incertitudes liées à la stabilité des câbles

| Source d'incertitude | Symbole | Valeur d'incertitude estimée |
|----------------------|----------------|------------------------------|
| Stabilité de câble | \hat{C}_{AT} | 0,0042 |
| | \hat{C}_{AR} | 0,0046 |

Les résultats précédents obtenus ont permis de déduire les incertitudes suivantes en unités linéaires :

$$u(\hat{C}_{32}) = u(\hat{C}_{23}) = \hat{C}_{AT} = 0,0042$$

$$u(\hat{C}_{22}) = u(\hat{C}_{33}) = 0,0057.$$

2.5.3.4. La directivité résiduelle

Les incertitudes $u(\delta\hat{E}_{00}^F)$ et $u(\delta\hat{E}_{33}^R)$ sont déterminées expérimentalement en mesurant la taille de la directivité résiduelle à l'aide d'une évaluation en cascade. Pour calculer le premier terme ($u(\delta\hat{E}_{00}^F)$), la ligne à air a été raccordée au port 1 du VNA et terminée avec une charge adaptée pour avoir une réflexion faible et appropriée. Une mesure du paramètre S_{11}^c est effectuée pour afficher l'amplitude linéaire par rapport à la fréquence. Une estimation de la taille de la correspondance source résiduelle, $|\delta E_{00}|$, est obtenue à partir de la valeur d'ondulation de crête à crête A_D , qui est indiquée par la ligne rouge continue (Figure 38).

La même procédure mentionnée dans cette partie est réalisée également au port 2, pour calculer l'incertitude associée au terme de directivité résiduelle ($u(\hat{E}_{33}^R)$).

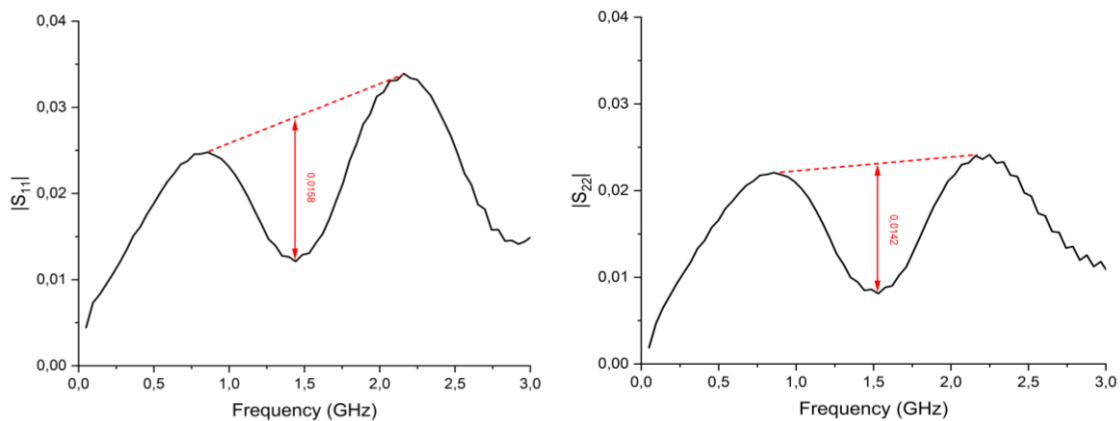


Figure 38 : résultats de la mesure de l'amplitude du paramètre S_{11} pour une ligne diélectrique à air du type N de 10 cm de longueur terminée par une charge adaptée.

Comme les réflexions Γ_{co} aux interfaces de connexion de la ligne à air interfèrent avec l'ondulation causée par la directivité résiduelle, cet effet doit être pris en compte dans

l'évaluation de l'incertitude. L'amplitude de la réflexion peut être approchée analytiquement [65] par :

$$|\Gamma_{CO}| \cong Kf(1 + 0,1d_{pg}) \quad (47)$$

Avec d_{pg} l'écart maximal du profondeur (pin gap) en μm mesuré avec une jauge de connecteur et f la fréquence en GHz. Le facteur k dépend du type de connecteur, $k = 8.10^{-5}$ pour le connecteur de type N. L'incertitude associée à $|\Gamma_{CO}|$ peut-être approchée par la formule suivante :

$$u(|\hat{\Gamma}_{CO}|) \cong 0,1.Kf.u(\hat{d}_{pg}) \quad (48)$$

Les mesures de la récession du conducteur central au port d'essai, à la ligne à air diélectrique et à la charge correspondante, conduisent à un écart de broche maximal de $\hat{d}_{pg} = 60 \mu\text{m}$, au niveau du port 1 et de $30 \mu\text{m}$ au niveau du port 2.

Une seule mesure de la profondeur de la goupille (*pin*) est supposée avoir une incertitude associée de $4 \mu\text{m}$. L'addition des trois mesures conduit à une incertitude de $u(\hat{d}_{pg}) = 12 \mu\text{m}$.



Figure 39 : photo de la jauge de profondeur connectée au connecteur du câble coaxial.

L'amplitude de l'ondulation est également influencée par l'impédance caractéristique de la ligne air-diélectrique. Un écart par rapport à l'idéal 50Ω conduit à un coefficient de réflexion :

$$|\Gamma_{AL}| = \frac{Z_0 - 50\Omega}{Z_0 + 50\Omega} \quad (49)$$

Avec Z_0 tel que défini dans l'équation En outre, il y a une incertitude associée à l'estimation de $|\Gamma_{AL}|$, qui peut être estimée par :

$$u(|\hat{\Gamma}_{AL}|) = 0,6 \sqrt{\left(\frac{u(\hat{d}_o)}{\hat{d}_o}\right)^2 + \left(\frac{u(\hat{d}_c)}{\hat{d}_c}\right)^2} \quad (50)$$

Le calcul de l'incertitude élargie associé au diamètre, mesuré grâce à un pieds à coulisse, donne une valeur 0,031 mm.

La technique a été également répétée cinq fois en utilisant la même ligne air-diélectrique pour estimer la variabilité de la valeur obtenue pour la directivité résiduelle.

Les incertitudes associées aux estimations des termes de directivités résiduelles peuvent s'écrire finalement comme suit :

$$[u(\delta\hat{E}_{00}^F)]^2 = \left[\frac{A_D}{2\sqrt{2}}\right]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{CO}|}{\sqrt{2}}\right]^2 + [u(|\hat{\Gamma}_{CO}|)]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{AL}|}{\sqrt{2}}\right]^2 + [(|\hat{\Gamma}_{AL}|)]^2 + [u(\hat{D}_{00})]^2 + [u(\hat{R}_{E00})]^2 \quad (51)$$

$$[u(\delta\hat{E}_{33}^R)]^2 = \left[\frac{A_D}{2\sqrt{2}}\right]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{CO}|}{\sqrt{2}}\right]^2 + [u(|\hat{\Gamma}_{CO}|)]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{AL}|}{\sqrt{2}}\right]^2 + [(|\hat{\Gamma}_{AL}|)]^2 + [u(\hat{D}_{33})]^2 + [u(\hat{R}_{E33})]^2 \quad (52)$$

Le diviseur par 2 reconnaît le fait que la phase est inconnue [66] [67]. Les résultats de tous ces composants sont rapportés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : valeurs des incertitudes estimées liées à la directivité résiduelle au niveau des deux ports.

| Incertitude | Port 1 | Port 2 |
|--------------------------|--|--|
| A_D | $1,58 \cdot 10^{-2}$ | $1,42 \cdot 10^{-2}$ |
| $ \hat{\Gamma}_{CO} $ | $9,60 \cdot 10^{-4}$ | $9,60 \cdot 10^{-4}$ |
| $ \hat{\Gamma}_{AL} $ | $1,89 \cdot 10^{-3}$ | $1,89 \cdot 10^{-3}$ |
| $u(\hat{\Gamma}_{CO})$ | $2,88 \cdot 10^{-4}$ | $2,88 \cdot 10^{-4}$ |
| $u(\hat{\Gamma}_{AL})$ | $6,69 \cdot 10^{-3}$ | $6,69 \cdot 10^{-3}$ |
| $u(\hat{R}_{Eii})$ | $1,85 \cdot 10^{-3}$ | $2,07 \cdot 10^{-3}$ |
| Incertitude totale | $u(\delta\hat{E}_{00}^F) = 1,45 \cdot 10^{-2}$ | $u(\delta\hat{E}_{33}^R) = 1,41 \cdot 10^{-2}$ |

2.5.3.5. La désadaptation de la source (source match)

Les incertitudes $u(\delta\hat{E}_{11}^F)$ et $u(\delta\hat{E}_{22}^R)$ sont déterminées en fonction de l'évaluation des incertitudes associées à la directivité résiduelle, en raccordant un court-circuit avec une

réflexion élevée comme terminaison de la ligne à air diélectrique au niveau de chacun des deux ports.

Une estimation de la taille de la correspondance source résiduelle $|\delta E_{11}|$ est obtenue à partir de la valeur d'ondulation de crête à crête A_S , en suivant la même procédure utilisée pour la directivité. Étant donné que la source résiduelle observée correspond aux échelles S_{11}^2 , la A_S observée doit être multipliée par un facteur $c_L = \frac{1}{S_{11}^2}$ à la fréquence maximale. Les influences dues aux connecteurs et à l'impédance caractéristique sont les mêmes que pour la directivité et les résultats des équations (41) et (43) peuvent être utilisés pour l'incertitude combinée.

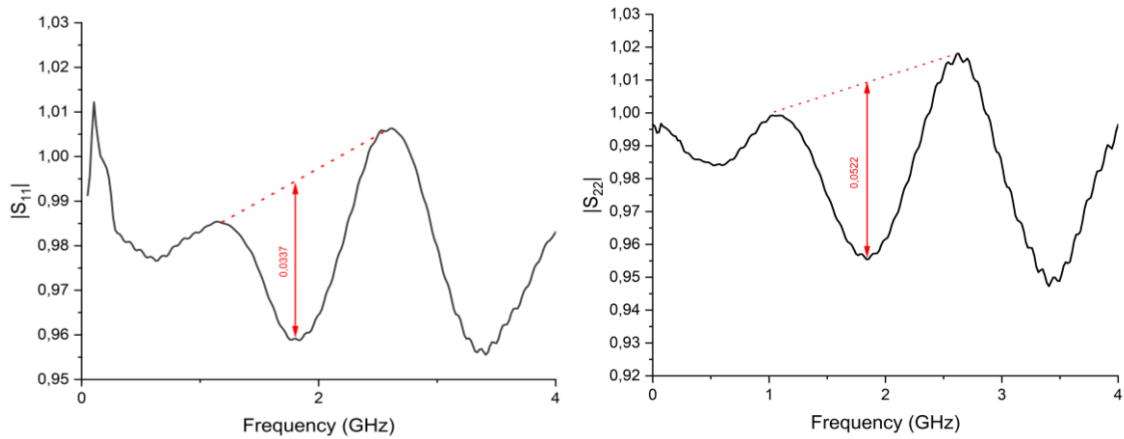


Figure 40 : résultats de la mesure de l'amplitude du paramètre S_{11} pour une ligne diélectrique à air du type N de 10 cm de longueur terminée par un court-circuit.

Les incertitudes associées aux estimations des termes $\delta \hat{E}_{11}^F$ et $\delta \hat{E}_{22}^R$ peuvent s'écrire comme suit :

$$[u(\delta \hat{E}_{11}^F)]^2 = \left[c_L \frac{A_S}{2\sqrt{2}} \right]^2 + \left[\frac{A_D}{2\sqrt{2}} \right]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{co}|}{\sqrt{2}} \right]^2 + [u(|\hat{\Gamma}_{co}|)]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{AL}|}{\sqrt{2}} \right]^2 + [u(|\hat{\Gamma}_{AL}|)]^2 + [u(\hat{D}_{11})]^2 + [u(\hat{R}_{E11})]^2 \quad (53)$$

$$[u(\delta \hat{E}_{22}^R)]^2 = \left[c_L \frac{A_S}{2\sqrt{2}} \right]^2 + \left[\frac{A_D}{2\sqrt{2}} \right]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{co}|}{\sqrt{2}} \right]^2 + [u(|\hat{\Gamma}_{co}|)]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{AL}|}{\sqrt{2}} \right]^2 + [u(|\hat{\Gamma}_{AL}|)]^2 + [u(\hat{D}_{22})]^2 + [u(\hat{R}_{E22})]^2 \quad (54)$$

Les valeurs d'incertitudes estimées dans cette partie sont $u(\delta \hat{E}_{11}^F) = 5,05 \cdot 10^{-2}$ et $u(\delta \hat{E}_{22}^R) = 7,72 \cdot 10^{-2}$ en unités linéaires.

2.5.3.6. La réponse fréquentielle en réflexion

Le suivi de la réflexion résiduelle peut être caractérisé à l'aide des données de référence et de mesure d'un court-circuit étalonné utilisé lors de l'étalonnage du VNA. Le modèle résiduel au port 1, est résolu pour le coefficient de suivi de réflexion résiduel

δE_{01} tout en ignorant les termes relatifs au câble, au connecteur, à la non-linéarité et au bruit. Cela mène à :

$$\delta E_{01} = \frac{(\Gamma_s^c - \delta E_{00})(1 - \delta E_{11}\Gamma_s)}{\Gamma_s} - 1 \quad (55)$$

L'incertitude associée à l'estimation de δE_{01} est calculée à partir des incertitudes associées aux estimations de δE_{00} , δE_{11} et Γ_s , en utilisant la propagation de l'incertitude linéaire par l'équation (40) avec les meilleures estimations $\delta E_{00} = \delta E_{11} = 0$ et $\Gamma_s^c = \Gamma_s$. Cela mène à :

$$[u(\delta \hat{E}_{01}^F)]^2 = \left[\frac{u(\hat{\Gamma}_s)}{|\hat{\Gamma}_s|} \right]^2 + \left[\frac{u(\delta \hat{E}_{00})}{|\hat{\Gamma}_s|} \right]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{co}|}{\sqrt{2}} \right]^2 + [|\hat{\Gamma}_s| u(\delta \hat{E}_{11})]^2 + [u(\hat{D}_{01})]^2 \quad (56)$$

Pour la détermination de l'incertitude associée à la réponse fréquentielle en transmission $u(\delta \hat{E}_{32}^R)$, la procédure doit être effectuée séparément au port 2.

$$[u(\delta \hat{E}_{32}^R)]^2 = \left[\frac{u(\hat{\Gamma}_s)}{|\hat{\Gamma}_s|} \right]^2 + \left[\frac{u(\delta \hat{E}_{33})}{|\hat{\Gamma}_s|} \right]^2 + \left[\frac{|\hat{\Gamma}_{co}|}{\sqrt{2}} \right]^2 + [|\hat{\Gamma}_s| u(\delta \hat{E}_{33})]^2 + [u(\hat{D}_{32})]^2 \quad (57)$$

Tous les termes présents dans ces équations sont déjà définis dans les parties précédentes. Les valeurs d'incertitudes estimées dans cette partie donnent $u(\delta \hat{E}_{01}^F) = u(\delta \hat{E}_{22}^F) = 7,12 \cdot 10^{-2}$ en unités linéaires.

2.5.3.7. La réponse fréquentielle en transmission et la désadaptation de la source

Dans le cas d'un étalonnage SOLT, la mesure d'une connexion directe est utilisée pour relier les coefficients d'erreur à un port aux coefficients de suivi de transmission et de correspondance de charge. Cette relation est utilisée pour estimer les incertitudes associées au suivi de la transmission résiduelle et à la correspondance des charges résiduelles. Les modèles à deux ports résiduels direct et inverse sont évalués, en supposant une connexion directe idéale. Ceci conduit aux relations suivantes pour le suivi de la transmission résiduelle :

$$[u(\delta \hat{E}_{32}^F)]^2 = [u(\hat{C}_{32})]^2 + [u(\hat{L})]^2 + [u(\hat{S}_{21}^t)]^2 + [u(D_{32}^F)]^2 \quad (58)$$

$$[u(\delta \hat{E}_{01}^R)]^2 = [u(\hat{C}_{23})]^2 + [u(\hat{L})]^2 + [u(\hat{S}_{12}^t)]^2 + [u(D_{01}^R)]^2 \quad (59)$$

Et pour la correspondance de la charge résiduelle :

$$[u(\delta \hat{E}_{22}^F)]^2 = [u(\delta \hat{E}_{00}^F)]^2 + [u(\hat{L})]^2 + [u(\hat{C}_{22})]^2 + [u(\hat{S}_{11}^t)]^2 + [u(D_{22}^F)]^2 \quad (60)$$

$$[u(\delta \hat{E}_{11}^R)]^2 = [u(\delta \hat{E}_{33}^R)]^2 + [u(\hat{L})]^2 + [u(\hat{C}_{33})]^2 + [u(\hat{S}_{22}^t)]^2 + [u(D_{11}^R)]^2 \quad (61)$$

Les termes $u(\hat{S}_{ij}^t)$ désignent les incertitudes associées à la mesure de connexion directe entre les deux ports de mesure pendant l'étalonnage. L'amplitude de

l'incertitude est déterminée par la répétabilité des mesures. Plusieurs mesures de la connexion doivent être effectuées et évaluées statistiquement. Les valeurs estimées pour ces composants sont $u(\delta\hat{E}_{32}^F) = u(\delta\hat{E}_{01}^R) = 7,98.10^{-2}$ et $u(\delta\hat{E}_{22}^F) = u(\delta\hat{E}_{11}^R) = 7,72.10^{-2}$.

2.5.4. Exemple de calcul d'incertitude pour un court-circuit

Dans cette section, un exemple d'estimation d'incertitude combinée associée à l'amplitude du paramètre S_{11} d'un court-circuit. Les résultats du $|S_{11}|$ avec l'incertitude associée pour 801 points de mesure, dans la bande de fréquences [100 MHz – 3000 MHz] sont montrés dans la Figure 41.

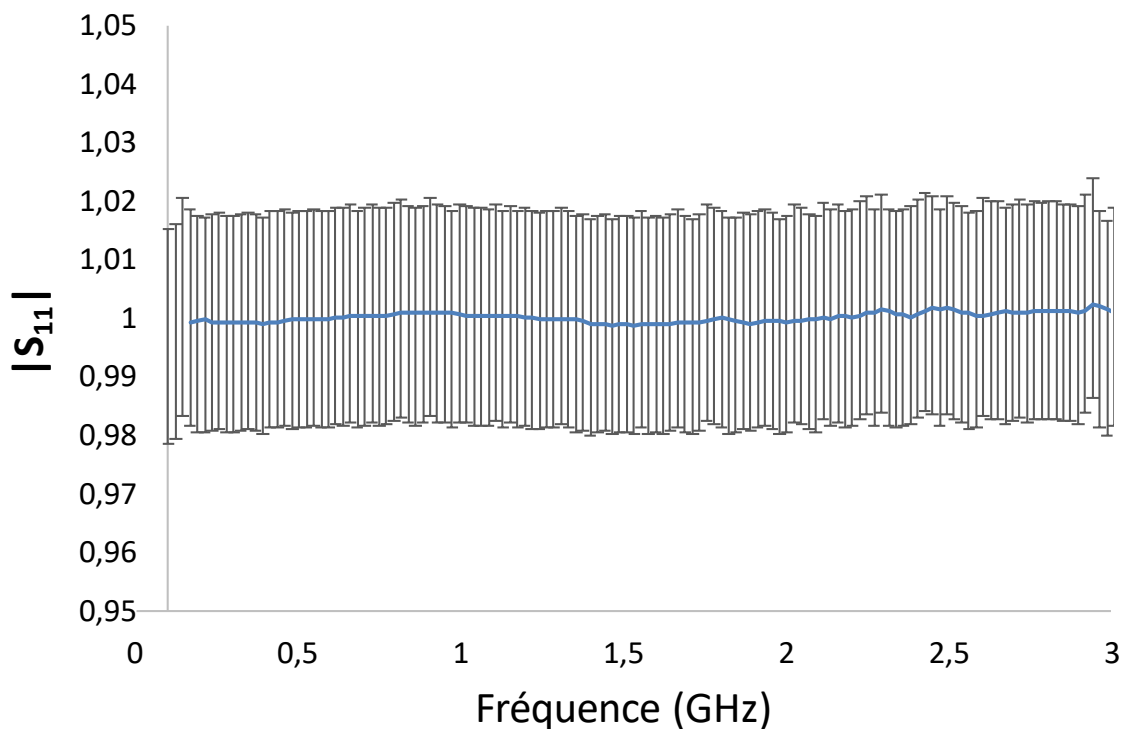


Figure 41 : l'amplitude du coefficient de réflexion d'un court-circuit avec les incertitudes standard associées (k=2).

Le Tableau 11 présente les valeurs numériques des incertitudes standard de chaque source d'erreur ainsi que l'incertitude combinée pour un point de mesure à 1 GHz. L'incertitude relative associée à $|S_{11}|$, sur toute la bande de fréquences, est de l'ordre de 2 %.

Tableau 11 : budget d'incertitude de $|S_{11}|$ d'un court-circuit à la fréquence 1 GHz.
L'incertitude standard est évaluée avec la méthode *Ripple*.

| Contribution | Valeur d'incertitude estimée |
|------------------------------------|------------------------------|
| Directivité | 0,0143 |
| Réponse fréquentielle en réflexion | 0,0712 |
| Désadaptation de la source | 0,1151 |
| Non linéarité du VNA | 0,0037 |
| Stabilité de câbles | 0,0057 |
| Répétabilité | 0,0006 |
| Incertitude Combinée à $ S_{11} $ | 0,0186 |
| Incertitude relative | 2% |

2.6. Traçabilité de la mesure des paramètres S

Il existe deux méthodes de vérification de la validité du système de mesure étalonné (VNA + câbles + connecteurs), il s'agit de vérifier que cette procédure d'étalonnage est effectuée correctement, que l'incertitude n'est pas sous-estimée et qu'aucune erreur n'est omise (due aux étalons confondus – endommagés – instables, définitions erronées des étalons, mauvais fonctionnement, défaillance, non-linéarité excessive ou bien une manipulation défectueuse). En d'autres termes, l'incertitude dont il est question est respectée.

Selon le VIM [68], la vérification consiste généralement à fournir une preuve objective qu'un article donné satisfait aux exigences spécifiées. Cette procédure de vérification vise à étudier la validité et la qualité de la mesure étalonnée, une fois l'étalonnage effectué. La vérification se fait de deux façons :

- 1- **Vérification qualitative (tests de plausibilité)** : la réalisation de la vérification qualitative se fait à partir des étalons ayant servi pour l'étalonnage, une réponse attendue avec un CC et CO avec offset, une équivalence entre deux méthodes d'étalonnage, une réciprocity attendue d'un composant réciproque, etc. Sachant que si cette vérification est correcte, cela signifie qu'aucune erreur n'a été commise pendant l'étalonnage, mais cela ne signifie pas que les mesures sont correctes. Ce contrôle de qualité est donc loin d'être suffisant.
- 2- **Vérification quantitative (tests de coïncidence)** : c'est une équivalence entre la mesure d'un étalon et ses données de référence présentées dans le certificat d'étalonnage (composants étalons indépendants lignes, adaptateurs, atténuateurs avec des valeurs d'atténuation différentes, Kit de vérification).

Vérification quantitative - Normes de vérification à deux ports :

Des tests de vérification quantitative ont été réalisés en utilisant le kit de vérification étalonné 3663A (Figure 22), fourni par *Anritsu* avec un certificat d'étalonnage. Ces résultats expérimentaux des différents paramètres S mesurés n'ont pas dépassé les limites de la spécification données par le certificat d'étalonnage plus ou moins l'incertitude avec une probabilité de couverture 95%. La conformité aux spécifications est donc considérée comme une réussite. En d'autres termes, l'étalonnage SOLT a été réalisé avec succès et de bonne qualité.

Nous présentons dans cette section quelques résultats obtenus en comparant les valeurs de référence données par *Anritsu* et les résultats mesurés au *LNE-CETIAT* (Figures 42 et 43).

Cette étape est considérée comme une étape importante pour assurer la traçabilité des paramètres S mesurés au SI, et de préparer un dossier d'accréditation pour la technique étudiée.

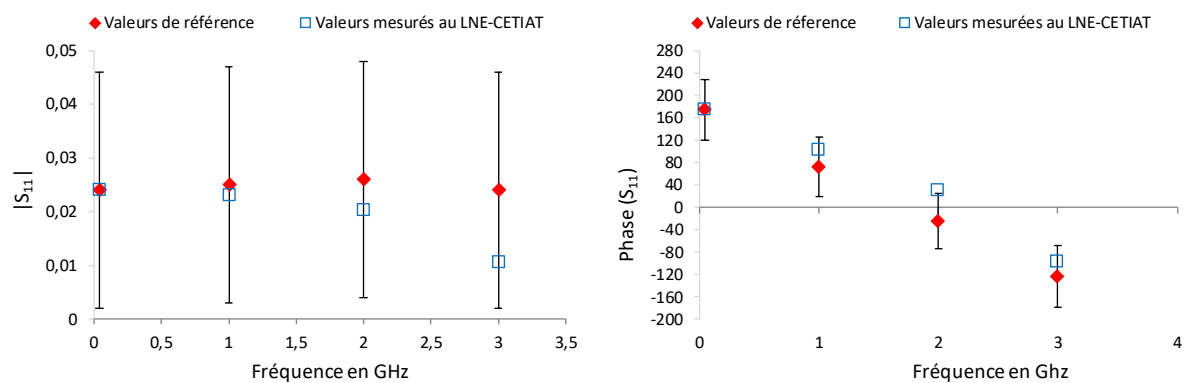


Figure 42 : vérification de la qualité de mesure - comparaison entre les paramètres S_{11} mesurés au CETIAT et ceux donnés par *Anritsu* pour un atténuateur de 50 dB.

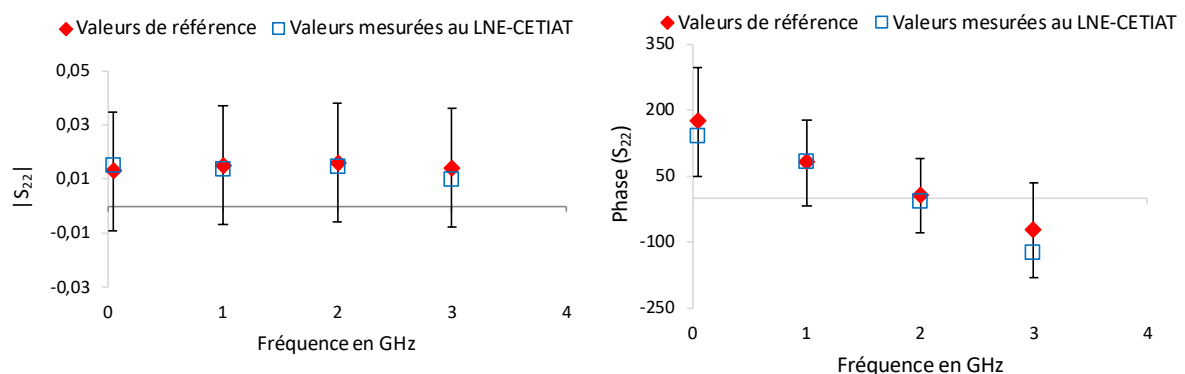


Figure 43 : vérification de la qualité de mesure - comparaison entre les paramètres S_{22} mesurés au CETIAT et ceux donnés par *Anritsu* pour un atténuateur de 00 dB.

Chapitre 3 : Cellules de mesure coaxiales

Du point de vue métrologique, les techniques électromagnétiques sont considérées comme des méthodes secondaires, pour mesurer l'humidité, parce qu'elles doivent être étalonnées à une méthode primaire. Dans le chapitre précédent, nous avons décrit l'analyseur de réseau vectoriel, qui est l'instrument de mesure utilisé pour mesurer les coefficients de réflexion et de transmission de l'échantillon sous test. Nous avons présenté le principe de fonctionnement ainsi que la méthode de mesure avec le VNA. Par ailleurs, nous avons détaillé le bilan d'incertitudes des paramètres S développés. À la fin du chapitre, nous avons montré des tests de vérification de la qualité des mesures réalisées avec le VNA afin d'assurer la traçabilité au SI.

Dans ce chapitre, nous présentons le principe physique de mesure avec la première méthode secondaire utilisée dans ce travail : la méthode utilisant une ligne coaxiale. Une cellule de transmission coaxiale à deux ports, développée au *LNE-CETIAT*, a été étudiée pour réaliser des mesures diélectriques dans les solides et les liquides. Des étapes de caractérisation et de validation ont été demandées pour démontrer la fonctionnalité et la précision de cette technique. À cet effet, deux comparaisons inter et intralaboratoires ont été réalisées avec l'*Institut Fresnel* en comparant les résultats de la permittivité diélectrique avec la cellule coaxiale développée au *LNE-CETIAT* et l'outil commercial *EpsiMu*[®] – un outil de référence entièrement validé dans la littérature pour la mesure diélectrique. Pour conclure le chapitre, nous décrivons le bilan d'incertitudes de la permittivité diélectrique mesurée avec la cellule *LNE-CETIAT*.

3.1. Bases électromagnétiques

Les interactions entre les ondes électromagnétiques (*OEM*) et les matériaux sont complexes et dépendent de plusieurs paramètres tels que la fréquence, la température, la géométrie du matériau, la teneur en humidité et les propriétés diélectriques de la matrice solide. Dans le domaine de radiofréquences et microondes, la propagation des *OEM* dans le matériau est démontrée mathématiquement par les équations de *Maxwell* [69], mentionnées dans le chapitre 1.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de la permittivité diélectrique du matériau en fonction de la fréquence dans le cas des matériaux non magnétiques (perméabilité $\mu_r=1$). La permittivité diélectrique complexe est une quantité physique qui représente la capacité d'un matériau à stocker et à dissiper l'énergie électrique dans un champ électrique. Elle est mesurée en unités de Farad par mètre (F/m) et est généralement exprimée sous la forme d'un coefficient complexe, noté :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 = \varepsilon_0 (\varepsilon' - j\varepsilon'') \quad (62)$$

Le coefficient ε_0 est la permittivité du vide, qui est égal à $1/(36.\pi.10^9)=8,85418782.10^{-12}$ F/m. Le coefficient ε' est appelé la permittivité diélectrique relative réelle et est le coefficient qui mesure la capacité du matériau à stocker l'énergie électrique. Le coefficient ε'' est appelé la permittivité diélectrique relative imaginaire et est le coefficient qui mesure la capacité du matériau à dissiper l'énergie électrique.

Il existe deux méthodes de mesure avec une ligne coaxiale : la méthode en réflexion et la méthode en transmission/réflexion. Dans la méthode en réflexion, les ondes électromagnétiques sont dirigées vers un échantillon sous test et les propriétés de l'échantillon sont déduites du coefficient de réflexion mesuré à un plan de référence défini. Habituellement, une méthode en réflexion ne peut mesurer qu'un seul paramètre, soit la permittivité ou la perméabilité de l'échantillon. Tandis qu'avec une méthode en transmission/réflexion, les propriétés des matériaux sont calculées sur la base de la réflexion et de la transmission à travers l'échantillon testé (*DST*).

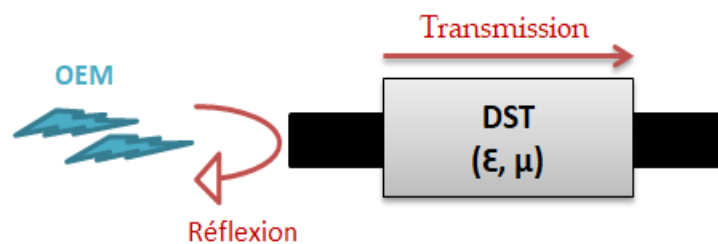


Figure 44 : phénomènes de réflexion et de transmission lors de propagation des *OEM* à travers un échantillon sous test (*DST*).

Dans ce travail, une seule méthode de mesure a été utilisée et améliorée. C'est la méthode en transmission/réflexion, car elle permet de mesurer la permittivité diélectrique en temps réel avec un analyseur de réseau vectoriel (VNA).

3.2. Principe de mesure avec une cellule coaxiale

Le type de cellule coaxiale utilisé dans ce travail est basé sur la méthode de la transmission d'onde plane en mode fondamental (mode *Transverse Electrique Magnétique* : mode TEM). Ce dispositif offre une très bonne précision et une grande sensibilité aux petites variations des caractéristiques des matériaux. Il est utilisé pour mesurer les propriétés électromagnétiques des matériaux, des composants et des produits électroniques. Il est particulièrement adapté à la caractérisation des matériaux à haute fréquence, tels que les matériaux isolants, les semi-conducteurs et les métaux.

Cette méthode (transmission/réflexion) est basée sur la propagation d'OEM dans une ligne coaxiale. Quand ces ondes se propagent à travers le matériau testé, elles se réfléchissent lorsqu'elles rencontrent un changement du milieu diélectrique (changement d'impédance du milieu) représentant une discontinuité. La mesure de la réflexion et de la transmission dans l'échantillon sous test permet de déterminer la permittivité diélectrique complexe et la perméabilité magnétique complexe de l'échantillon sous test [46]. En outre, lorsque des OEM se propagent le long du câble coaxial, une atténuation et une rotation de phase se produisent le long de la ligne de propagation. Afin de compenser ces effets de propagation, une opération appelée « *de-embedding* » est appliquée. Cette opération consiste à déplacer les plans de référence (« calibration plans »), de la sortie du VNA à la face de l'échantillon sous test, afin de mesurer les caractéristiques électromagnétiques du matériau testé lui-même et non combinées avec les propriétés de la ligne. Ainsi, les nouveaux plans de référence sont situés sur les faces de l'échantillon testé (Figure 45).

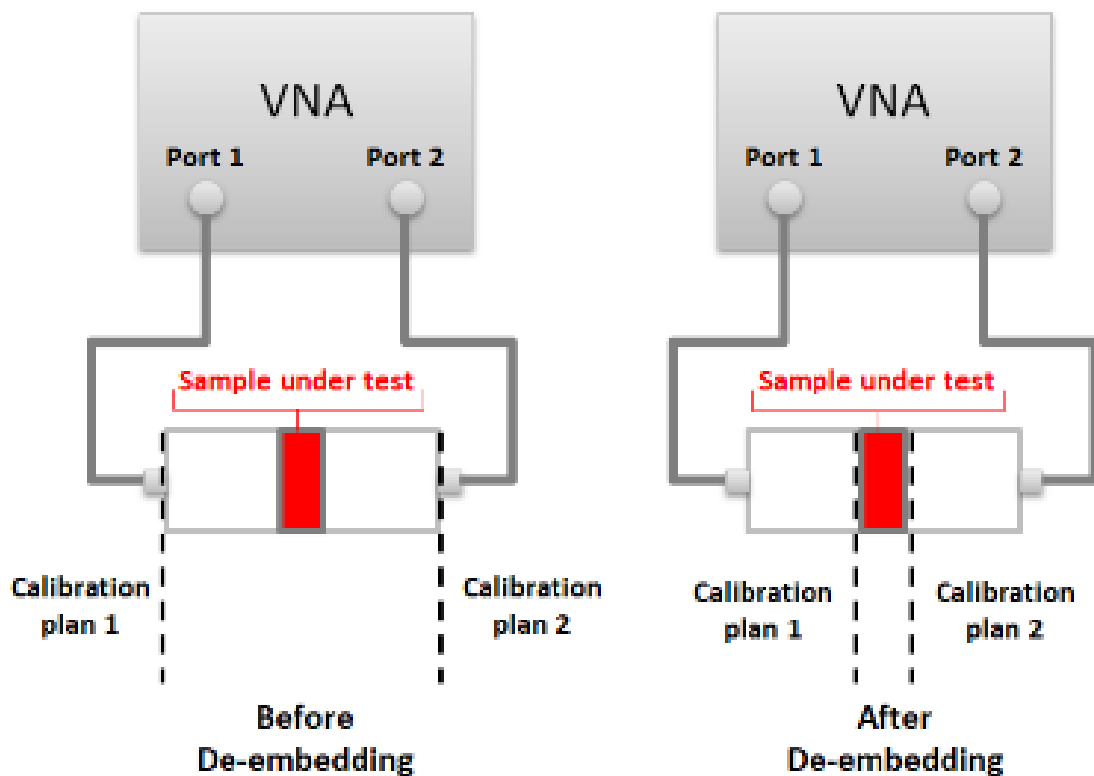


Figure 45 : principe de mesure avec la cellule coaxiale : transfert des plans de référence (opération de-embedding).

En effet, le VNA est au préalable calibré jusqu'aux plans de calibration P_a et P_b , représentant mathématiquement et physiquement les terminaisons des câbles utilisés pour les mesures. Les informations recueillies sont en premier lieu la matrice totale de la cellule coaxiale $[S_{mes}]$ dont il faut extraire la matrice échantillon $[S_{éch}]$ située au niveau

du plan de phase P_p , représentant physiquement la position de l'échantillon dans le dispositif de mesure (Figure 46).

Les paramètres $[S]$ s'écrivent tous sous la forme complexe suivante :

$$S_{ij} = e^{\alpha_{ij}} \cdot e^{-jk d_{ij}} \quad (63)$$

Avec $\alpha_{ij} = (\alpha_A, \alpha_B)$ est la constante d'atténuation, liée à chaque section de la cellule. Cette constante d'atténuation peut être mesurée expérimentalement en effectuant une mesure de la cellule vide. Et d_1 et d_2 représentent les distances électriques de chaque transition, mesurées expérimentalement en remplaçant le porte échantillon par un court-circuit.

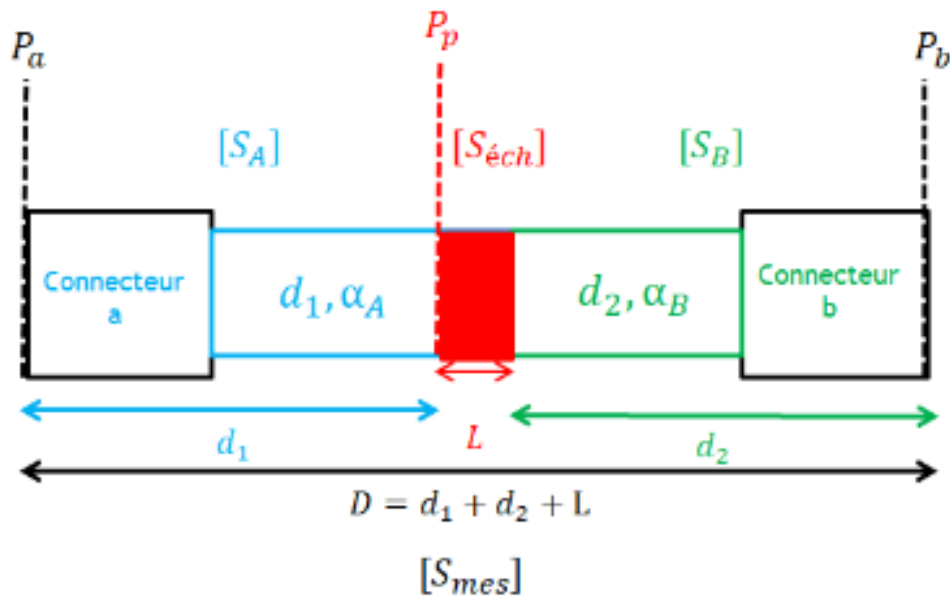


Figure 46 : configuration d'une ligne coaxiale montrant les plans de calibration P_a et P_b au niveau du dispositif de mesure et le nouveau plan de mesure au niveau de l'échantillon P_p .

En utilisant un VNA connecté aux deux ports de la cellule coaxiale, les paramètres $[S_{mes}]$ du système de mesure complet (cellule + connecteurs coaxiaux + échantillon) peuvent être mesurés. Ensuite et pour appliquer l'opération *de-embedding* et remonter aux paramètres $[S_{éch}]$, l'équation (63) est utilisée. Et finalement, selon le principe de *Nicolson and Ross* [46], ces paramètres sont reliés aux coefficients de réflexion et de transmission de l'échantillon sous test par les formules spécifiques suivantes :

$$\Gamma = \frac{1+S_{11}^2-S_{21}^2}{2S_{11}} \pm \sqrt{\left(\frac{1+S_{11}^2-S_{21}^2}{2S_{11}}\right)^2 - 1} \quad (64)$$

$$T = \frac{S_{11}+S_{21}-\Gamma}{1-(S_{11}+S_{21})\Gamma} \quad (65)$$

Ces équations conduisent à la permittivité diélectrique complexe et à la perméabilité magnétique complexe du matériau sous test [70]:

$$\epsilon_r = j \frac{c}{2\pi f L} \left(\frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} \right) \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (66)$$

$$\mu_r = j \frac{c}{2\pi L} \left(\frac{1-\Gamma}{1+\Gamma} \right) \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (67)$$

Avec c la vitesse de la lumière dans le vide (qui est égale à 299792,458 km/s), L est la longueur de l'échantillon sous test, et Γ et T sont successivement les coefficients de réflexion et de transmission calculés à partir des formules (64) et (65).

Les deux cellules coaxiales étudiées dans les travaux de cette thèse sont basées sur le même principe de mesure, mais elles diffèrent par leurs dimensions physiques. Une ligne de transmission coaxiale est constituée de deux cylindres concentriques conducteurs. L'échantillon du matériau à caractériser est usiné sous la forme d'une rondelle de telle sorte qu'il puisse être inséré dans la ligne en évitant les trous d'air (Figure 15). Par ailleurs, la fréquence de coupure du mode *Transverse Electrique Magnétique* (*TEM*) limite les techniques de détermination de la permittivité diélectrique complexe à l'aide de lignes coaxiales. Pour les matériaux non magnétiques, elle peut être déduite de la permittivité diélectrique complexe et de la taille de la cellule [38]. L'équation suivante illustre la variation de cette fréquence de coupure en fonction de la permittivité :

$$f_c = \frac{c}{\pi(a+b)\sqrt{\epsilon_r}} \quad (68)$$

Avec a , le diamètre du conducteur intérieur et b le diamètre du conducteur externe. À partir de l'équation (68), nous pouvons déduire la fréquence de fonctionnement la plus élevée de la cellule étudiée.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié une cellule coaxiale - à deux ports - développée au *LNE-CETIAT* pour démontrer la fonctionnalité et la précision de cette cellule pour la mesure diélectrique. Des étapes préliminaires de caractérisation et de validation ont été requises. Dans ce but, deux comparaisons inter et intralaboratoires avec l'*Institut Fresnel*, via des matériaux liquides et solides de référence, en utilisant la cellule développée et l'outil de référence *EpsiMu*[®], ont été réalisées.

3.3. Cellule *EpsiMu*[®]

Avec une gamme de fréquences de 1 MHz à 8 GHz, l'outil commercial *EpsiMu*[®] (Figure 47) analyse les caractéristiques électromagnétiques de tout type des matériaux (liquides, gels, granules et poudres). Le porte-échantillon amovible étanche, disponible en différentes longueurs (3, 6 et 12 mm), est-ce qui distingue la cellule *EpsiMu*[®] d'autres dispositifs similaires. La mesure peut être effectuée une fois que le matériau est inséré dans le porte-échantillon [71].

Les dimensions de l'échantillon positionné dans le porte-échantillon PE13 a un diamètre extérieur de 13 mm et un diamètre intérieur de 5,65 mm pour conserver au mieux l'impédance de 50Ω dans le porte échantillon. Cette cellule développée avec son logiciel, également nommé *EpsiMu*[®], constituent aujourd'hui une référence pour la mesure diélectrique dans les solides et les liquides. Le logiciel *EpsiMu*[®] de contrôle de la permittivité permet aux utilisateurs de surveiller et de contrôler l'exactitude des mesures en temps réel. C'est pourquoi il est intéressant de comparer les résultats obtenus avec la cellule développée au *LNE-CETIAT* et son programme développé – selon le principe décrit dans la partie (3.2) avec les résultats obtenus avec cet instrument dans le processus de validation.



Figure 47 : photos de la cellule coaxiale *EpsiMu*[®].

La connexion de cette cellule au VNA, permettant les mesures des paramètres S, s'effectue avec des connecteurs classiques PC7.

3.4. Cellule coaxiale du LNE-CETIAT

La cellule coaxiale cylindrique développée au *LNE-CETIAT*, pour mesurer la permittivité diélectrique complexe des échantillons solides et liquides, peut être utilisée dans quatre configurations différentes : court-circuit, circuit ouvert, charge adaptée et transmission (Figure 48).

Les trois premières configurations permettent une mesure approchée de la permittivité tandis que l'utilisation de la cellule dans sa configuration en transmission, qui est la configuration utilisée et améliorée dans ce travail, conduit non seulement une mesure précise de la permittivité complexe, mais aussi de la perméabilité du matériau sous test.

Cette cellule coaxiale 1"5/8 développée au *LNE-CETIAT* en collaboration avec *l'Institut Fresnel* a un rayon interne de 8,41 mm et un rayon externe de 19,4 mm [23]. Cela indique que cette cellule fonctionne jusqu'à 3,4 GHz dans l'air qui est assimilé au vide dans le domaine spectral de ce travail.

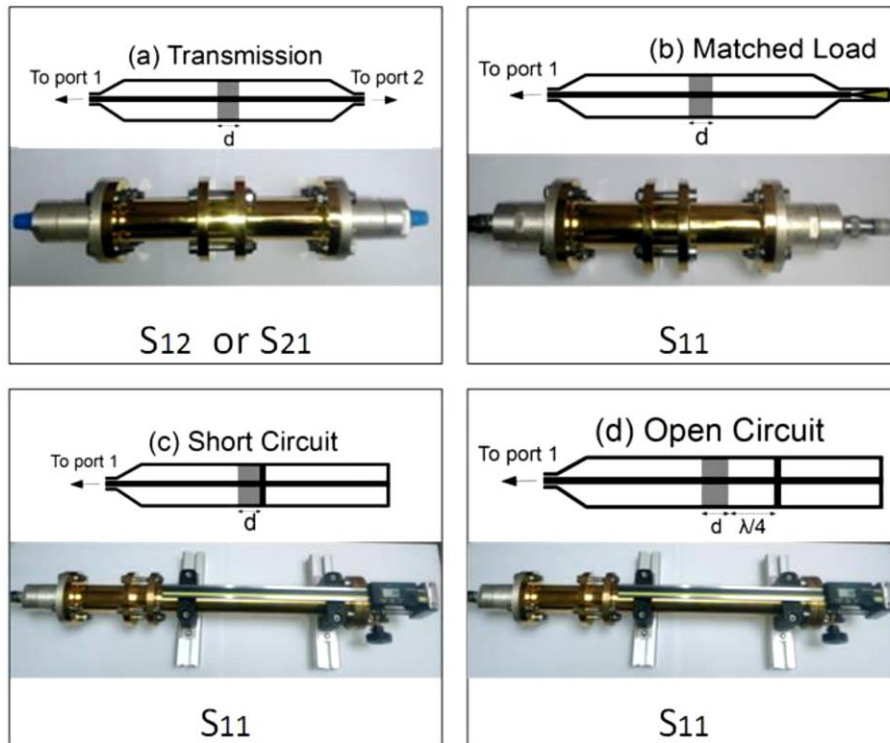


Figure 48 : la cellule coaxiale développée au *LNE-CETIAT* dans ces quatre configurations d'utilisation [23].

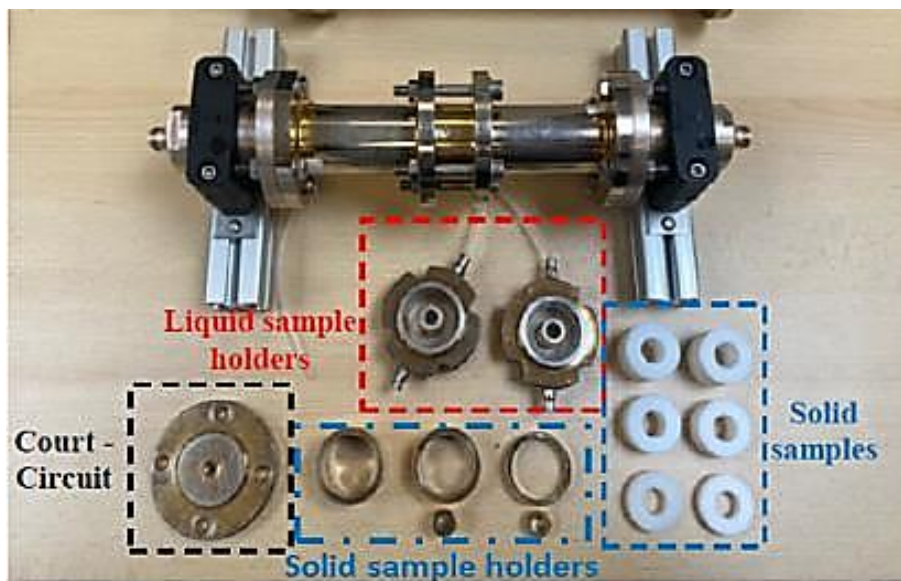


Figure 49 : photo de la cellule développée au *LNE-CETIAT* avec des portes échantillons solides et liquides ainsi que quelques échantillons solides de référence.

La plupart des matériaux de référence, pour la permittivité diélectrique, sont des liquides. Ainsi, afin de valider la cellule coaxiale, deux porte-échantillons dédiés aux liquides ont été développés. Ces portes-échantillons ont des épaisseurs de 30 et 35 mm

et sont fermés par deux cloisons en quartz collées sur les deux faces du porte-échantillon (Figure 49).

Un autre aspect clé de cette validation est la détermination de la plage de fréquence de travail de la cellule. Cette cellule coaxiale 1"5/8 développée au *LNE-CETIAT* en collaboration avec *l'Institut Fresnel* a un rayon interne de 8,41 mm et un rayon externe de 19,4 mm [23].

3.5. Caractérisation et validation de la cellule développée au LNE-CETIAT pour la mesure diélectrique dans les liquides

Il est difficile de trouver des valeurs de référence dans la littérature de la permittivité diélectrique pour des matériaux solides en raison de la grande variété de facteurs qui affectent leurs propriétés diélectriques. Ces facteurs incluent la composition chimique, la température, la pression, l'humidité, etc. Comme il est difficile de prendre en compte tous ces facteurs, il est difficile de trouver des valeurs de référence exactes pour chaque matériau. Malgré cette difficulté, quelques matériaux, comme le téflon et le PVC sans plastifiant, sont néanmoins souvent utilisés pour valider les techniques de mesure. Ces matériaux ont été utilisés pour valider la cellule coaxiale *LNE-CETIAT* pour la mesure diélectrique dans les solides, dans le cadre des anciens travaux achevés au *LNE-CETIAT*. Les résultats obtenus analysant des échantillons de téflon et de PVC sont présentés dans la Figure 50.

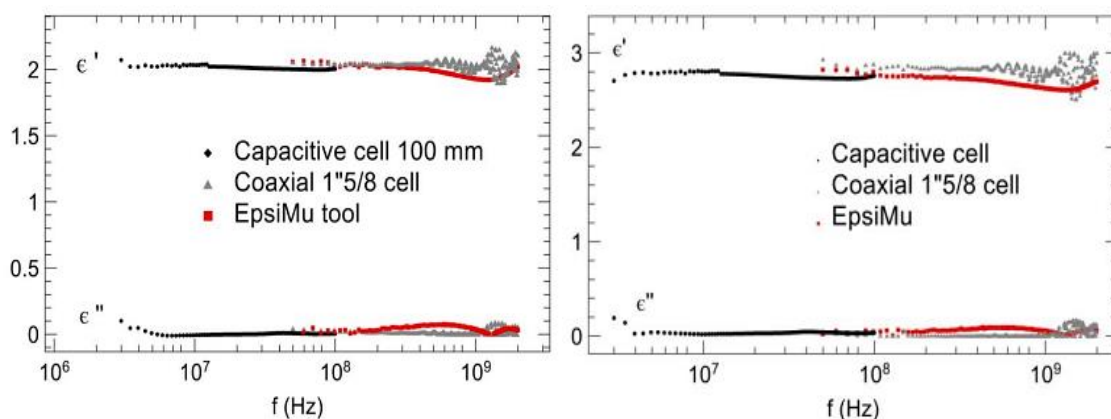


Figure 50 : résultats de la permittivité diélectrique obtenus dans le cadre du travail [23] : (gauche) Téflon. (droite) PVC.

Dans ce travail, les alcools purs ont été considérés comme des matériaux de référence liquides pour la validation du système développé au *LNE CETIAT*, pour la mesure diélectrique dans les liquides. Les mesures ont été effectuées entre 100 MHz et 1,1 GHz à l'aide de la cellule *LNE-CETIAT*, de la cellule *EpsiMu*[®] et d'une technique supplémentaire,

à savoir la technique dite de “la sonde à effet de bout” du fournisseur suisse *SPEAG* (*SPEAG DAK 3.5*, www.speag.swiss). D’une manière ultra résumée, cette technique est basée sur la mesure de la réflexion à la fin d’un guide coaxial sur le matériau sous test.



Figure 51 : photo des portes-échantillons liquide de : (gauche) la cellule coaxiale *LNE-CETIAT*. (droite) la cellule *EpsiMu*®.

Premièrement, une comparaison intra laboratoires a été effectuée. Les deux systèmes utilisés étaient la cellule *LNE-CETIAT*, avec deux longueurs de porte-échantillon 30 et 35 mm et l’instrument *EpsiMu*®, avec deux autres longueurs des portes-échantillons 6 et 12 mm.

Deuxièmement, une comparaison interlaboratoires entre le *LNE-CETIAT* et l’*Institut Fresnel* a été réalisée dans les mêmes conditions. Trois dispositifs ont été utilisés, la cellule *LNE-CETIAT* au *CETIAT*, la cellule *EpsiMu*® et la sonde coaxiale ouverte *SPEAG DAK 3.5* à l’*Institut Fresnel (IF)*.

Ces opérations permettent de comparer les différents programmes de traitement des données ainsi que les techniques de mesure.

Tous les résultats expérimentaux obtenus sont également comparés aux valeurs de référence publiées par *NPL (National Physical Laboratory)* [72] et *NBS (National Bureau of Standards)* [73].

Finalement, une autre comparaison intralaboratoires a été effectuée avec différentes concentrations d’éthanol (100 %, 95 %, 90 %, 85 %, 80 % et 75 %), dans le but d’étudier la sensibilité de notre système de mesure à l’humidité.

Les alcools étudiés dans ce travail, fournis par *SigmaAldrich*, sont le decanol, l’heptanol, le cyclohexanol et l’éthanol.

En tenant compte de tous les paramètres d’influence, nous pouvons définir la plage de fréquences du travail avec les cellules coaxiales (Tableau 12). La fréquence maximale du travail en présence de l’échantillon est calculée avec la valeur de permittivité la plus élevée mesurée autour de 1 GHz de cette étude qui est l’éthanol dans ce cas. Cette

fréquence, la plus élevée est calculée avec la phase [74]. Ainsi, la gamme de fréquences de cette étude est définie de 0,1 GHz à 1,1 GHz.

Tableau 12 : liste de paramètres d'influence sur la bande de fréquences du travail avec les cellules coaxiales.

| Technique | Rayon intérieur (mm) | Rayon extérieur (mm) | Longueur d'échantillon maximal (mm) | Fréquence maximale (GHz) | Fréquence maximale avec l'éthanol (GHz) |
|-------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------------|---|
| <i>EpsiMu</i> | 2.83 | 6.5 | 12 | 8 | 2.5 |
| <i>LNE-CETIAT</i> | 8.41 | 19.4 | 35 | 3.4 | 1.1 |

La section suivante présente les résultats des expériences réalisées au *LNE-CETIAT* en utilisant les deux cellules coaxiales pour les trois alcools suivants : decanol, heptanol et cyclohexanol.

3.5.1. Comparaison interlaboratoire au LNE-CETIAT

3.5.1.1. Decanol

Pour les mesures, une solution du decanol pure à 99 % (*SigmaAldrich* CAS 112-30-1) a été utilisée. Pour une meilleure comparaison avec les données de la référence *NBS*, les mesures avec cet alcool ont été effectuées à une température de 25 °C. La Figure 52 illustre les résultats des mesures.

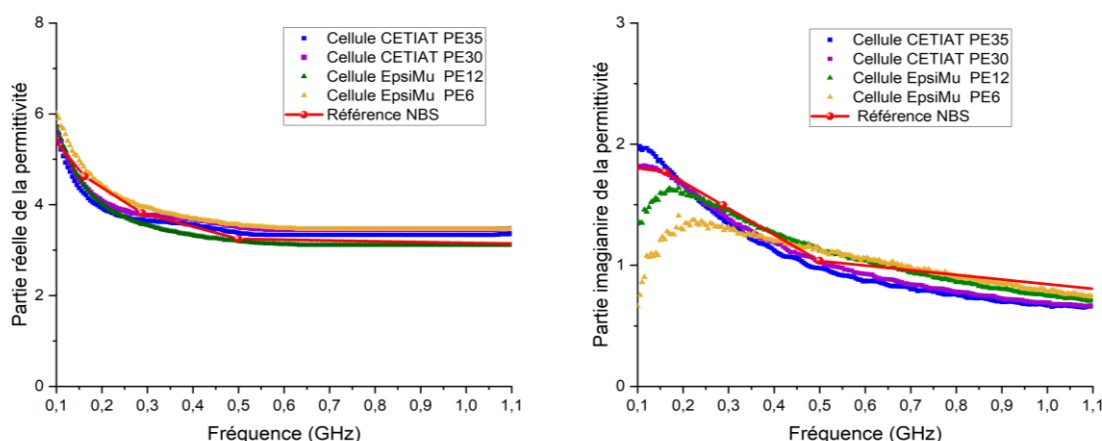


Figure 52 : résultats de mesure de la permittivité du decanol à 25 °C (gauche) partie réelle (droite) partie imaginaire.

Pour la partie réelle, les valeurs mesurées avec les deux cellules coaxiales montrent un bon accord avec la référence. Tandis que concernant la partie imaginaire, les valeurs mesurées avec *EpsiMu*[®] montrent toutefois une erreur absolue significative d'environ

1,5 en basses fréquences. Avec l'augmentation de la fréquence, cette erreur devient assez faible. La Figure 53 illustre l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs de référence.

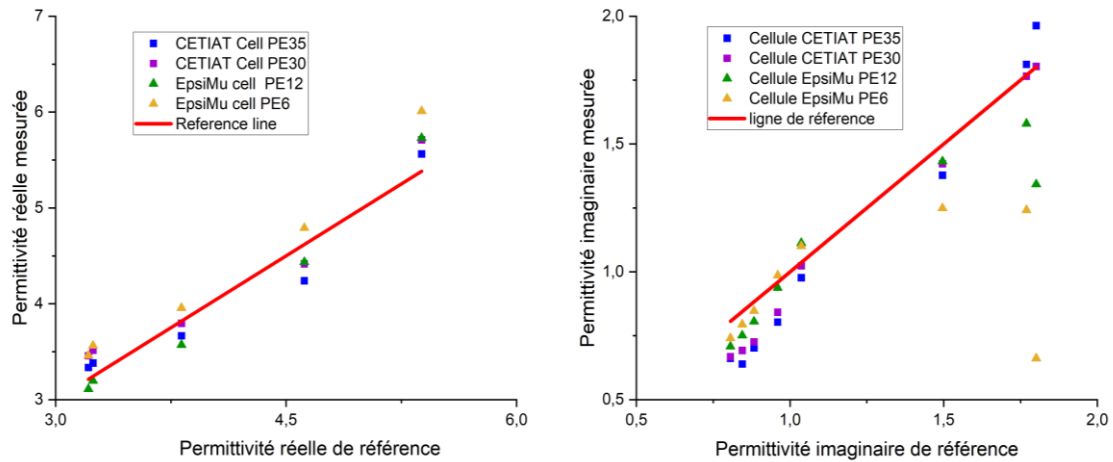


Figure 53 : comparaison des valeurs mesurées avec la référence pour le decanol à 25 °C.

3.5.1.2. Heptanol-1-ol

Nous avons testé un deuxième alcool qui est l'heptanol pur pour valider la méthode de calcul proposée (*SigmaAldrich* CAS RN 111-70-6).

Les résultats des mesures avec l'heptanol à 20 °C montrent que les valeurs mesurées sont très proches des valeurs de référence sur toute la bande de fréquences de 0,1 GHz à 1,1 GHz. Néanmoins, pour la partie imaginaire, les valeurs mesurées en dessous de 0,2 GHz sont bruitées et l'erreur par rapport à la référence devient significative (voir Figure 55).

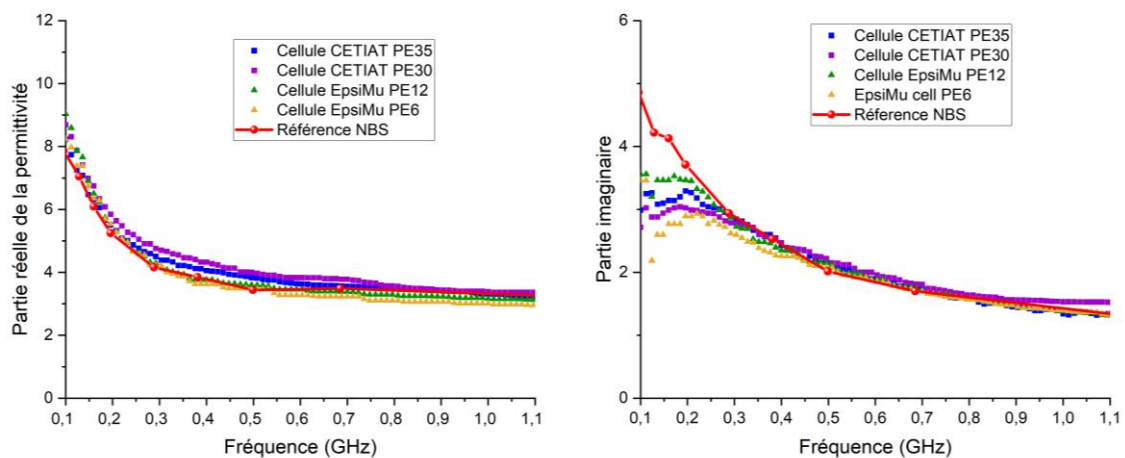


Figure 54 : résultats de mesure de la permittivité de l'heptanol à 20 °C (gauche) partie réelle (droite) partie imaginaire.

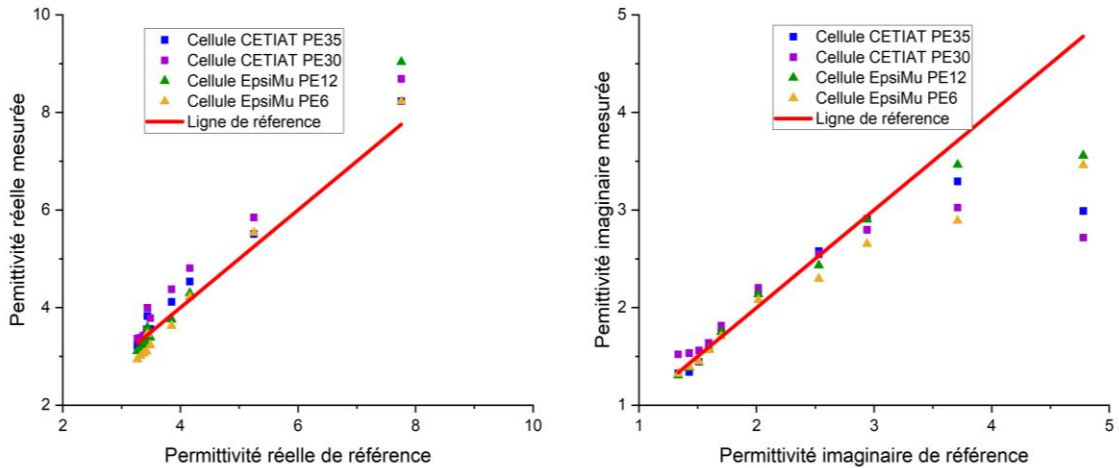


Figure 55 : comparaison des valeurs mesurées avec la référence pour l’heptanol à 20 °C.

3.5.1.3. Cyclohexanol

Le cyclohexanol (*Sigma Aldrich CAS 108-93-0*) est le troisième et le dernier alcool que nous avons utilisé dans la comparaison inter laboratoire pour le processus de la validation. La Figure 56 présente les résultats expérimentaux en les comparant avec la référence.

Les résultats de mesures pour les parties réelles et imaginaires de la permittivité coïncident avec les valeurs de la référence sur toute la bande de fréquences. Ceci confirme l’hypothèse que la cellule développée au *LNE-CETIAT* peut être utilisée à partir d’une fréquence égale à 0,1 GHz. Les valeurs de référence sont très proches des valeurs de la permittivité mesurées avec les deux cellules. Bien qu’une tendance puisse parfois être observée, la différence, entre les résultats obtenus avec le port -échantillon de 30 mm et ceux de 35 mm, est considérée comme non significative.

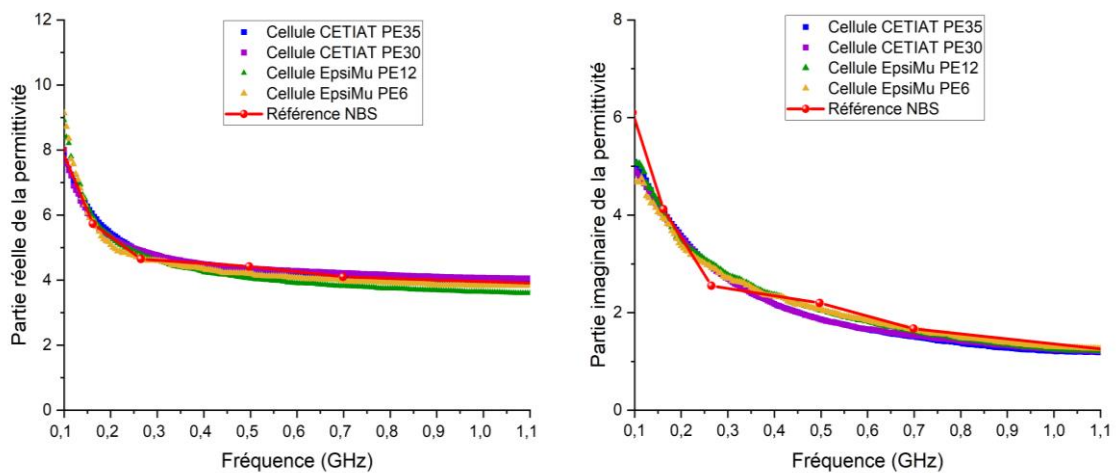


Figure 56 : résultats de mesure de la permittivité de cyclohexanol à 20 °C (gauche) partie réelle (droite) partie imaginaire.

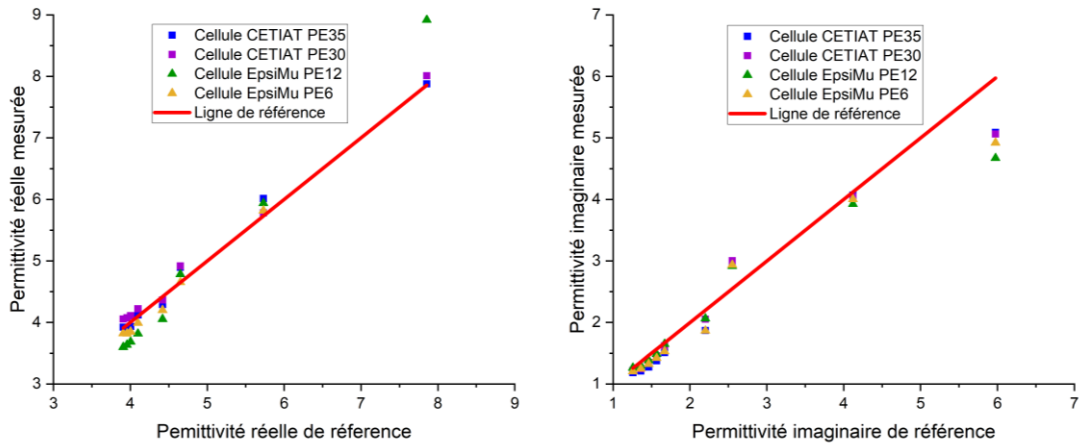


Figure 57 : comparaison des valeurs mesurées avec la référence pour le cyclohexanol à 20 °C.

3.5.2. Comparaison interlaboratoire entre le *LNE-CETIAT* et *l'Institut Fresnel*

Une comparaison interlaboratoires entre les mesures effectuées au *LNE-CETIAT* et celles effectuées à *l'Institut Fresnel* a été réalisée pour assurer la robustesse de mesure diélectrique via trois techniques différentes.

Dans cette section, nous présenterons les résultats des mesures effectuées avec le decanol et l'éthanol avec trois techniques de mesure (la cellule *CETIAT* 1'5/8, l'outil *EpsiMu*[®] et la sonde coaxiale ouverte *SPEAG DAK 3.5*).

3.5.2.1. Decanol

La Figure 58 illustre les résultats expérimentaux obtenus avec les différents systèmes de mesure pour le decanol à 25 °C.

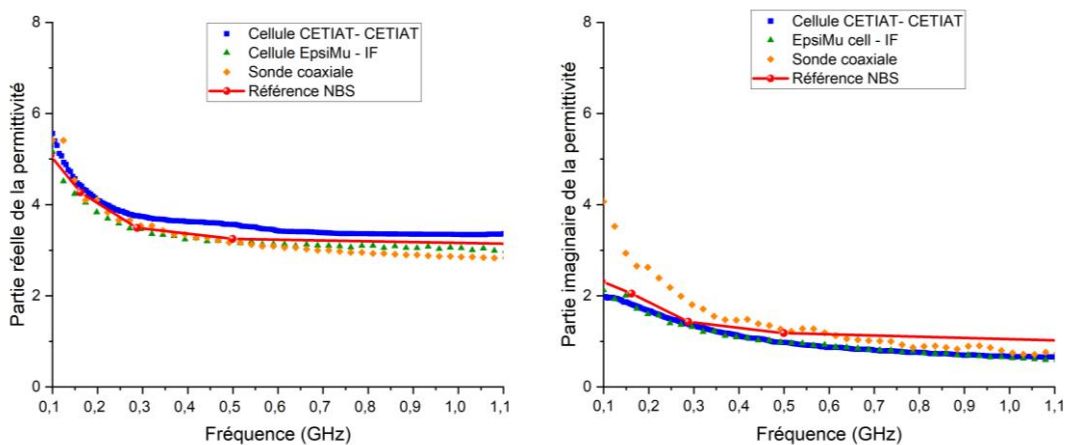


Figure 58 : comparaison interlaboratoire pour le paramètre diélectrique du decanol (gauche) Partie réelle (droite) Partie imaginaire.

Les résultats de la permittivité réelle et imaginaire obtenus, en utilisant les trois méthodes, montrent un bon accord avec les valeurs de la référence. Mais les valeurs de la permittivité imaginaire mesurées avec la sonde coaxiale au-dessous de 0,2 GHz montrent une variation significative.

3.5.2.2. Éthanol

Les résultats de la mesure de la permittivité diélectrique complexe de l'éthanol à 20 °C dans la bande [0,1 GHz - 1,1 GHz] sont présentés dans la Figure 59, en les comparant avec les valeurs de référence *NPL*.

Les résultats des mesures pour l'éthanol, obtenus avec la sonde coaxiale pour les deux parties de la permittivité, montrent que les valeurs mesurées sont très proches des valeurs de référence *NPL*. Néanmoins, pour les deux cellules coaxiales, l'erreur relative à la référence est inférieure à 2 % pour la partie réelle et inférieure à 1 % pour la partie imaginaire.

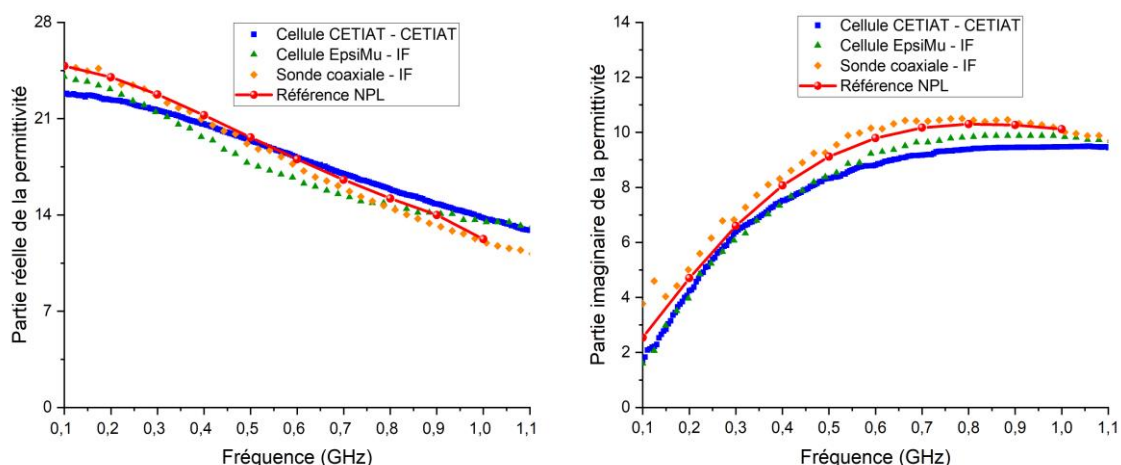


Figure 59 : comparaison interlaboratoires pour la permittivité diélectrique de l'éthanol (gauche) Partie réelle (droite) Partie imaginaire.

La comparaison des différentes techniques de mesure et programmes de traitement des données contribue à renforcer la confiance dans diverses méthodologies de mesure et à assurer la robustesse de la mesure diélectrique.

3.5.3. Étude de la sensibilité de la cellule développée à l'humidité

En testant différentes concentrations d'éthanol, la sensibilité de la cellule coaxiale développée au *LNE-CETIAT* à l'humidité a été étudiée. La Figure 60 montre les résultats de la mesure de la permittivité diélectrique complexe de ces différentes concentrations d'éthanol à 20 °C dans la bande de fréquences [0,1 GHz - 1,1 GHz].

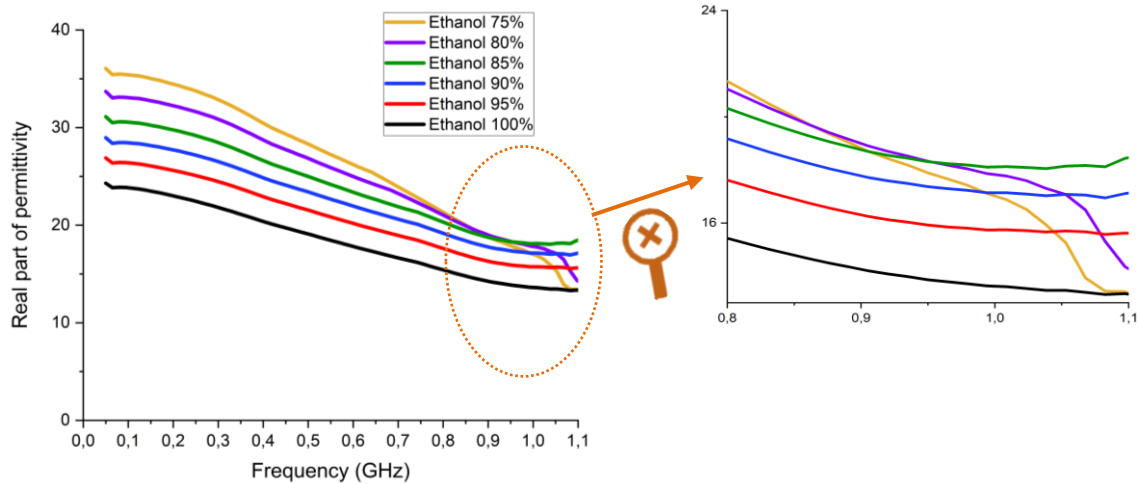


Figure 60 : étude de la sensibilité de la cellule coaxiale *LNE-CETIAT* à l'humidité.

Les résultats de différentes mesures confirment qu'il existe une relation entre l'humidité et la constante diélectrique (partie réelle de la permittivité). Ces résultats montrent également que le spectre de fréquences pour ce type de fluide suit le même modèle (les courbes ont la même forme). De plus, les résultats de mesures montrent une augmentation de la partie réelle de la permittivité avec l'augmentation de l'humidité.

Par ailleurs, ces résultats confirment le choix de la plage de fréquences (Tableau 9) afin d'éviter le saut, voir zoom dans la Figure 60, lorsque la longueur électrique de l'échantillon est autour de la moitié de longueur d'onde (74).

Le travail effectué ici est important pour améliorer la robustesse des mesures diélectriques dans les liquides. La cellule développée au *LNE-CETIAT* a l'avantage de pouvoir mesurer des échantillons avec un volume significativement plus important que le volume mesuré avec la cellule *EpsiMu*[®]. Et contrairement à la sonde coaxiale, qui ne peut être utilisée que si l'échantillon est liquide, l'échantillon testé peut être solide ou liquide avec la cellule du *LNE-CETIAT*.

3.6. Bilan d'incertitudes développé pour une cellule coaxiale

3.6.1. Étude du processus de mesure

La mesure de la permittivité diélectrique complexe en utilisant la cellule coaxiale a été conduite en quatre grandes étapes.

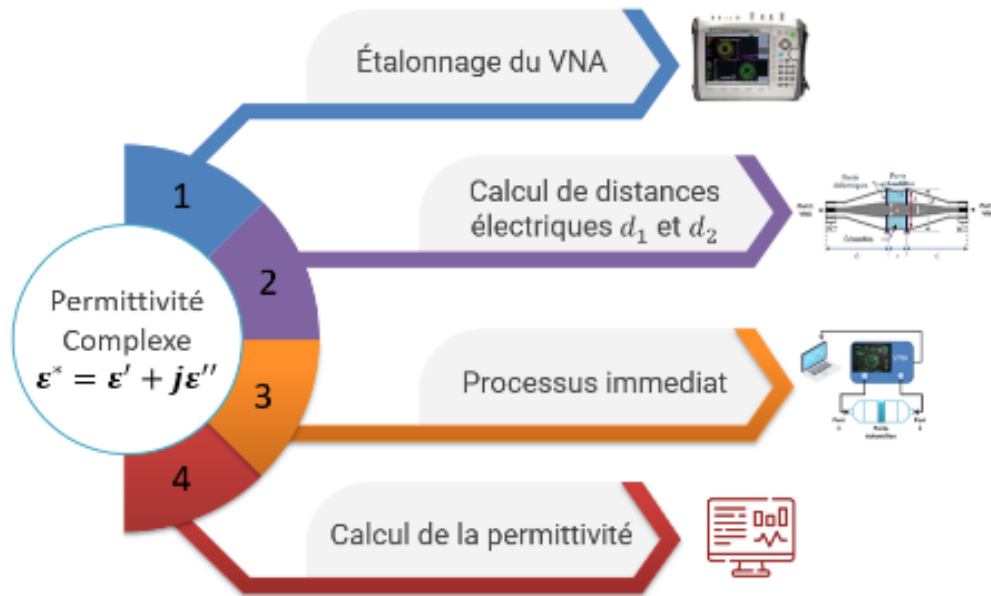


Figure 61 : analyse de la procédure de la permittivité avec une cellule coaxiale.

La première étape correspond à l'étalonnage du VNA, cette étape permet de calculer les erreurs systématiques liées à l'instrument de mesure et d'avoir les paramètres S corrigés qui seront mesurés à l'étape 3. La seconde étape est réservée au calcul des distances électriques d_1 et d_2 de la cellule utilisée, comme nous l'avons montré dans la Figure 45. La troisième étape concerne le remplissage de l'échantillon à caractériser dans la porte-échantillon, le montage de la cellule et la réalisation de mesures. La dernière étape est le calcul du mesurande qui est la permittivité complexe du matériau testé à l'aide d'un programme développé ou d'un logiciel prêt. La Figure 61 présente ces étapes principales qui décrivent la procédure de mesure de la permittivité diélectrique avec une cellule coaxiale basée sur la méthode de transmission/réflexion.

3.6.2. Diagramme d'ISHIKAWA

La mesure de la permittivité diélectrique complexe avec une cellule coaxiale peut être sujette à des erreurs de mesure. Les principales causes d'erreurs peuvent être regroupées en quatre catégories : erreurs liées à la cellule coaxiale même, erreurs liées à la méthode de mesure, erreurs liées à l'instrument de mesure (qui est le VNA) et erreurs liées à la préparation et à l'utilisation de l'échantillon.

- 1- Erreurs liées à la cellule coaxiale même : ces erreurs peuvent être liées aux longueurs électriques de deux transitions de la cellule, aux matériaux de fabrication de la cellule (atténuation des ondes propagées dans la cellule coaxiale dépendant du matériau de fabrication), aux dimensions et la mise en forme de la cellule développée.

- 2- Erreurs liées à la méthode de mesure : les erreurs peuvent être causées par l'application de l'opération « *de-embedding* » sur les paramètres S de la cellule complète contenant l'échantillon et la mauvaise estimation des paramètres S de l'échantillon.
- 3- Erreurs liées à l'instrument de mesure VNA : les erreurs de l'étalonnage du VNA peuvent également affecter la précision de mesure de la permittivité. Ces erreurs peuvent être attribuées à des erreurs dans l'étalonnage, des erreurs dans les paramètres de calibration et des erreurs dans la sélection des étalons, à des conditions environnementales non stables et à des interférences électromagnétiques.
- 4- Erreurs liées à la préparation et à l'utilisation de l'échantillon : les erreurs peuvent être liées à une mauvaise préparation de l'échantillon ou bien mauvais remplissage du porte échantillon dans le cas du matériau liquide, à une mauvaise mise en place de la cellule et à une mauvaise gestion et manipulation des données.

Les paramètres d'influence sur la mesure de la permittivité diélectrique sont listés dans la Figure 62 et classés selon l'outil "5M".s

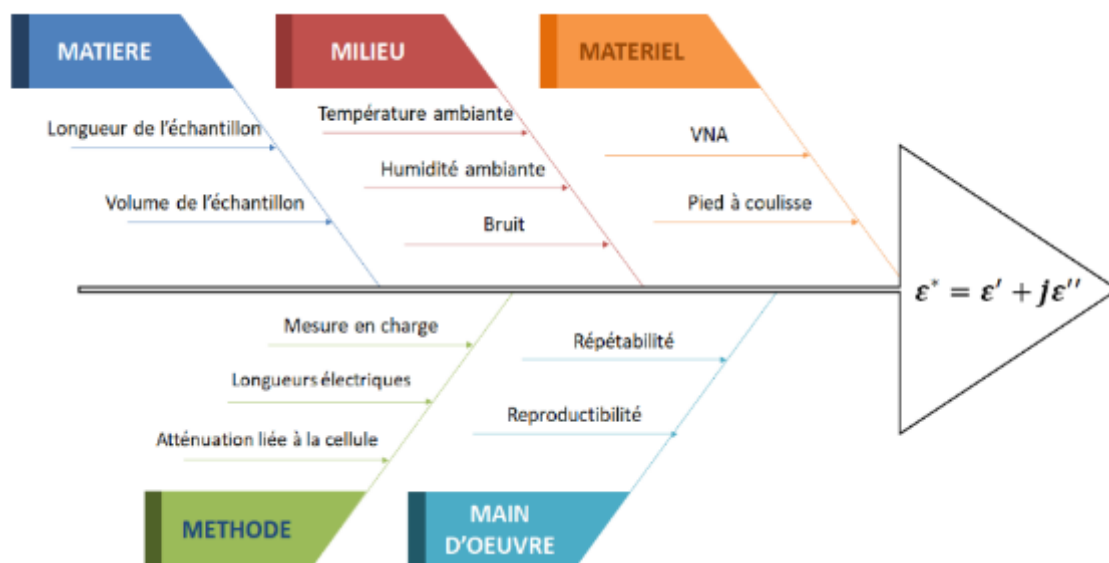


Figure 62 : diagramme d'Ishikawa (5M) : causes d'erreur en utilisant une cellule coaxiale pour la mesure de la permittivité diélectrique.

3.6.3. Méthodes de propagation des incertitudes

Les méthodes de propagation des incertitudes sont des méthodes permettant de quantifier l'incertitude associée à des résultats obtenus à partir de données imprécises. Elles sont utilisées pour estimer la variabilité des résultats en prenant en compte l'incertitude des données d'entrée. Il existe plusieurs méthodes de propagation des incertitudes, notamment le calcul Monte Carlo, et le calcul des variances.

3.6.3.1. Calcul Monte-Carlo

Le nom « *Monte-Carlo* » a été inventé dans les années 1940 par des scientifiques travaillant sur le projet d'arme nucléaire à *Los Alamos* pour désigner une classe de méthodes numériques fondées sur l'utilisation de nombres aléatoires [75].

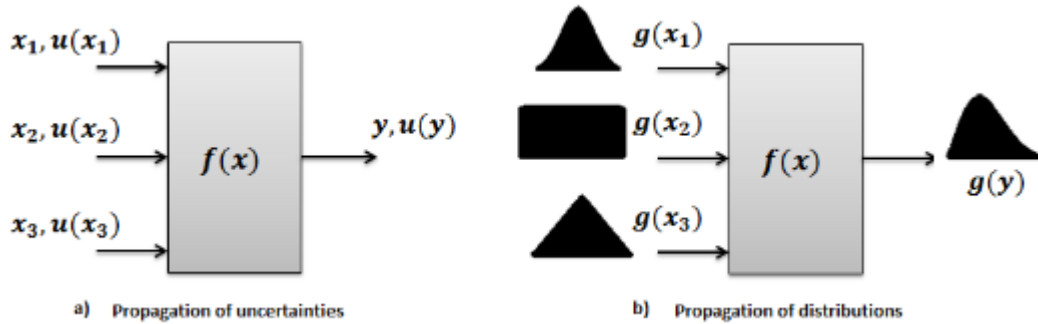


Figure 63 : schéma de la simulation *Monte-Carlo* pour estimer l'incertitude de mesure [76].

La méthode *Monte-Carlo* est une méthode de propagation des incertitudes qui consiste à générer de façon aléatoire des scénarios à partir des hypothèses initiales et à évaluer leurs conséquences. Elle permet d'obtenir une meilleure estimation des résultats possibles d'une analyse et d'identifier les variables les plus sensibles. Elle consiste à générer des échantillons à partir des distributions de probabilité des variables d'entrée et à calculer les sorties correspondantes.

3.6.3.2. Approche analytique ou calcul des variances

Selon le GUM [77], publié par l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), la méthode des variances est une méthode de propagation des incertitudes qui permet de calculer l'incertitude d'une grandeur à partir de l'incertitude des grandeurs qui lui sont liées. Cette approche analytique est basée sur l'analyse des variances des grandeurs impliquées dans le calcul. La méthode consiste à calculer la variance de la grandeur cible en fonction des variances des grandeurs qui lui sont liées. La relation fonctionnelle (c'est-à-dire le modèle de mesure) entre la quantité mesurée (la grandeur cible) y et l'ensemble des quantités d'entrée $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ dans un processus de mesure est donnée par l'équation (23).

L'incertitude-type composée est obtenue à l'aide de l'équation suivante, souvent appelée « Loi de propagation des incertitudes » :

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j)} \quad (69)$$

Tels que :

$u(x_i)$ correspond à l'incertitude type de x_i l'estimation de composante X_i ; $r(x_i, x_j)$ représente le coefficient de corrélation estimé entre les x_i et x_j représentant les estimations des grandeurs X_i et X_j , et c_i, c_j : représentent les coefficients de sensibilités ou les dérivés partielles et sont calculés comme suit :

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (70)$$

3.6.4. Calcul d'incertitudes – Approche GUM

La permittivité diélectrique complexe, qui est le résultat final recherché, mesurée par une cellule coaxiale à l'aide d'un VNA est calculée à l'aide de l'équation $\varepsilon_r = j \frac{c}{2\pi f L} \left(\frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} \right) \ln \left(\frac{1}{T} \right)$ (66). Dans ce travail, la méthode d'analyse *GUM* a été retenue pour estimer l'incertitude associée à la perméabilité diélectrique mesurée. La longueur de l'échantillon, le coefficient de réflexion et le coefficient de transmission constituent les trois variables d'entrée de ce modèle de mesure.

En partant du principe que les différents paramètres sont indépendants et non corrélés, et en appliquant la loi de composition des variances au modèle préétabli, nous obtenons :

$$u^2(\varepsilon_r) = \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L} \right)^2 \times u^2(L) + \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \Gamma} \right)^2 \times u^2(\Gamma) + \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)^2 \times u^2(T) \quad (71)$$

Nous présentons également les incertitudes associées aux coefficients Γ et T par les équations suivantes :

$$u^2(\Gamma) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial S_{11}} \right)^2 \times u^2(\partial S_{11}) + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial S_{21}} \right)^2 \times u^2(S_{21}) \quad (72)$$

$$u^2(T) = \left(\frac{\partial T}{\partial S_{11}} \right)^2 \times u^2(\partial S_{11}) + \left(\frac{\partial T}{\partial S_{21}} \right)^2 \times u^2(S_{21}) \quad (73)$$

Pour déterminer les distances électriques nous avons introduit un court-circuit dans la cellule et à partir du coefficient de réflexion (S_{11} et S_{22}) des deux ports, on peut calculer ces paramètres en utilisant l'équation suivante :

$$d_i = \frac{\varphi(S_{ii,cc}) + \pi}{2K} \quad (74)$$

Avec $i = 1, 2$ et $(S_{ii,cc})$ la phase du coefficient de réflexion obtenue à partir de la matrice $[S_{cc}]$ de la cellule avec court-circuit. Partant de l'hypothèse que l'incertitude liée au nombre des ondes $k=2\pi/\lambda$ est négligeable, l'incertitude associée aux distances diélectriques d_1 et d_2 peut s'exprimer par la formule suivante :

$$u^2(d_i) \cong \left(\frac{\partial d_i}{\partial \varphi(S_{ii,cc})} \right)^2 \times u^2(\varphi(S_{ii,cc})) \quad (75)$$

L'atténuation linéaire α_L de la cellule dépend de la très faible résistivité du matériau servant à la fabrication de la cellule. Ce grandeur a été considéré comme constante tout au long de la période de mesure. Nous avons calculé cette constante d'affaiblissement à partir de la formule suivante :

$$\alpha = -\frac{-\log(|S_{21,vide}|)}{(d_1+d_2+L)} \quad (76)$$

L'incertitude liée à ce paramètre a ensuite été évaluée par l'équation suivant :

$$u^2(\alpha) = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial|S_{21,vide}|}\right)^2 \times u^2(|S_{21,vide}|) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial d_1}\right)^2 \times u^2(d_1) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial d_2}\right)^2 \times u^2(d_2) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial L}\right)^2 \times u^2(L) \quad (77)$$

Les équations des dérivées partielles présentées dans les équations précédentes, qui sont des coefficients de sensibilité, sont montrées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : coefficients de sensibilité et ses équations.

| Coefficient de sensibilité | Équation |
|---|---|
| $\frac{\partial\Gamma}{\partial S_{11}}$ | $\frac{-1 + S_{11}^2 + S_{21}^2}{2S_{11}} \left(1 \mp \left(\frac{1 + S_{11}^2 - S_{21}^2}{2S_{11}}\right)^{-\frac{1}{2}}\right)$ |
| $\frac{\partial\Gamma}{\partial S_{21}}$ | $\frac{-S_{21}}{S_{11}} \left(1 \mp \left(\frac{1 + S_{11}^2 - S_{21}^2}{2S_{11}}\right)^{-\frac{1}{2}}\right)$ |
| $\frac{\partial T}{\partial S_{11}}$ | $\frac{1 - \Gamma^2 + (-1 + (S_{11} + S_{21})^2) \partial\Gamma/\partial S_{11}}{(1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma)^2}$ |
| $\frac{\partial T}{\partial S_{21}}$ | $\frac{1 - \Gamma^2 + (-1 + (S_{11} + S_{21})^2) \partial\Gamma/\partial S_{21}}{(1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma)^2}$ |
| $\frac{\partial\epsilon_r}{\partial L}$ | $-\frac{\epsilon_r}{L}$ |
| $\frac{\partial\epsilon_r}{\partial\Gamma}$ | $\frac{\epsilon_r}{(1 + \Gamma)(1 - \Gamma)}$ |
| $\frac{\partial\epsilon_r}{\partial T}$ | $-\frac{\epsilon_r}{T \cdot \ln(1/T)}$ |
| $\frac{\partial\alpha}{\partial S_{21,vide} }$ | $\frac{1}{(d_1 + d_2 + L) \ln(10)} \times \frac{1}{ S_{21,vide} }$ |
| $\frac{\partial\alpha}{\partial d_1} = \frac{\partial\alpha}{\partial d_2} = \frac{\partial\alpha}{\partial L}$ | $-\frac{\alpha}{(d_1 + d_2 + L)}$ |
| $\frac{\partial d_i}{\partial\phi(S_{ii,cc})}$ | $\frac{1}{2k}$ |

Les différentes étapes d'estimation d'incertitude associée à la permittivité diélectrique, en utilisant une cellule coaxiale, sont illustrées dans la Figure 64 suivante.

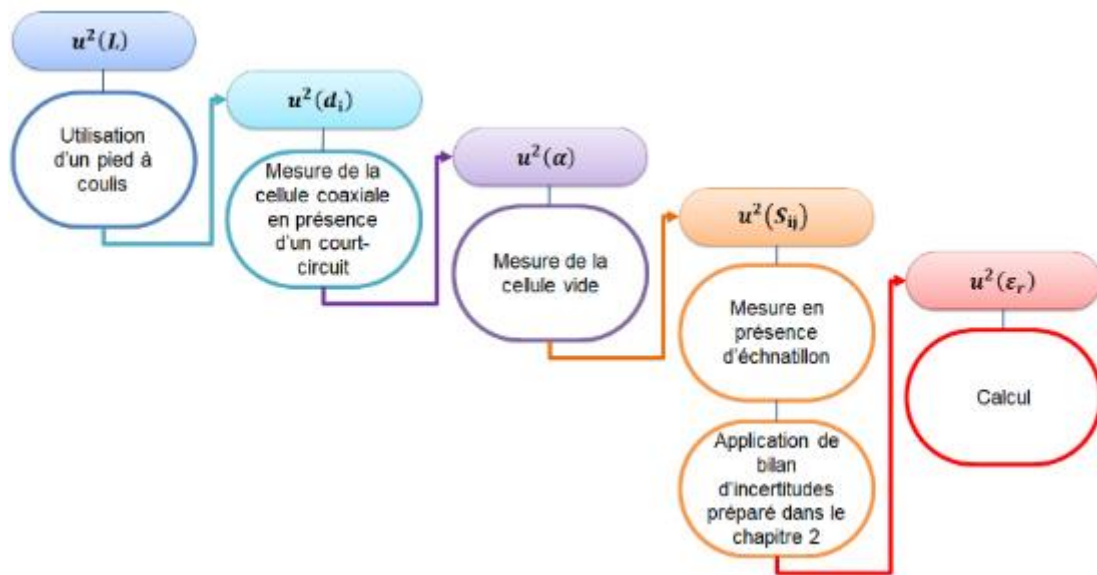


Figure 64 : processus d'estimation d'incertitude associée à la permittivité diélectrique mesurée avec une cellule coaxiale.

La Figure 65 montre les amplitudes des paramètres S_{11} et S_{21} avec leurs incertitudes associées, dans la bande de fréquence [0,1 GHz – 1,1 GHz]. Ces incertitudes ont été calculées selon la procédure décrite dans le chapitre 2. Ces paramètres S ont été utilisés pour calculer de la permittivité diélectrique du décanol présenté par les courbes violettes de la Figure 52.

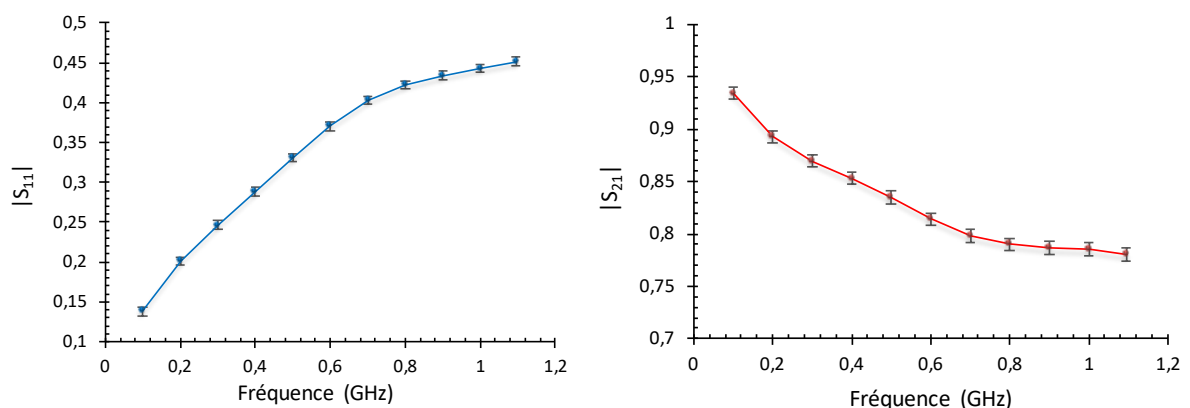


Figure 65 : amplitudes des paramètres S_{11} et S_{21} avec les incertitudes associées, mesurés avec le VNA connecté à la cellule *LNE-CETIAT*, dans le cas du décanol.

La prochaine étape de ce travail sera consacrée à l'application du bilan d'incertitude associée à la permittivité diélectrique développé dans cette section.

Chapitre 4 : Conception et réalisation d'une cavité résonnante cylindrique pour la caractérisation des matériaux

Dans cette section, nous présentons une description détaillée du système de mesure de la cavité résonnante développée (Figure 66). Les différentes étapes du développement de cet instrument ainsi que les antennes, les connecteurs et le porte échantillon sont donnés avec les caractéristiques associées. En résumé, le système se compose d'un cylindre métallique creux en acier inoxydable fermé de deux cotés avec deux antennes montées sur la face supérieure de la cavité et un porte échantillon, sous la forme d'un tube en verre cylindrique, placé verticalement au centre de la cavité. La configuration est montée sur un support à trois pieds en aluminium pour garantir la stabilité du système de mesure pendant l'analyse. La fréquence de résonance et le facteur de qualité mesurés, avec un VNA connecté au système de mesure, peuvent être liés directement au paramètre cible, qui est la permittivité. La cavité doit être caractérisée, en utilisant des matériaux de référence, pour la mesure. Pour ce faire, la cellule coaxiale a été utilisée.

4.1. Choix de la méthode de mesure

Le choix d'une technique de caractérisation est d'abord déterminé par la bande de fréquences exploitée. Puis, par les propriétés physiques du matériau à analyser : magnétique ou non, transparent ou absorbant, homogène ou hétérogène, par la forme et la nature des échantillons de matière disponibles (liquides, gazeux ou solides), et enfin, par l'incertitude de mesure souhaitée. Pour caractériser par exemple des biocombustibles solides comme les plaquettes de bois d'une façon efficace, on est obligé d'en prélever un échantillon représentatif. Ce dernier est inhomogène et constitué des plaquettes de différentes essences de bois, des plaquettes de différentes tailles, de poussières, de zones d'air, le tout réparti de façon plus ou moins aléatoire. Ceci rend la réalisation des mesures fiables plus compliquées.

Le mesurande cible dans ce travail est la permittivité diélectrique complexe relative, notée ϵ_r . Pour que ce paramètre soit représentatif de la teneur en eau dans les solides, la taille de l'échantillon analysé doit être grande. En plus, l'étape de préparation des échantillons humides devra être limitée au maximum afin de garantir une fiabilité dans la représentation de l'humidité dans l'échantillon. Comme nous avons déjà expliqué dans le chapitre précédent, les méthodes de mesure de la permittivité diélectrique présentent

des limites en termes de fréquence de mesure ainsi qu'en termes de forme d'échantillon à analyser. En ce qui concerne les cellules coaxiales et les techniques capacitives, une étape d'échantillonnage est obligatoire avant de procéder à la mesure. Les échantillons devraient être sous la forme d'une rondelle avec la cellule coaxiale et d'un cylindre avec la cellule capacitive. C'est qui est très difficile à réaliser avec certains matériaux comme les granulés et les plaquettes de bois.

Pour ces raisons, nous avons choisi de développer une cavité résonnante cylindrique, basée sur la méthode de perturbation de cavité. Cependant, cette méthode, qui est généralement une mesure à une seule fréquence, est toutefois considérée comme l'une des plus précises [78] [79]. Elle offre une flexibilité supplémentaire en termes de taille et de forme de la cavité, ce qui permet aux utilisateurs de concevoir des cavités qui répondent à leurs exigences spécifiques. Elle est aussi bien facile à mettre en œuvre que d'autres méthodes, ce qui en fait une solution attrayante pour les applications industrielles.

4.2. Théorie de la méthode de perturbation de cavité (CPM)

Un certain nombre de méthodes de résonance ont été développées pour mesurer les propriétés diélectriques des matériaux au cours des dernières décennies [80] [81]. Dans le cadre de ces travaux, nous avons développé une cavité résonante, au *LNE-CETIAT*, basée sur le principe des micro-ondes, afin de mesurer l'humidité dans les matériaux solides non usinables.

La méthode utilisée dans ce travail est basée sur la théorie des perturbations de la cavité (CPM). Il est basé sur une analyse comparative de certaines propriétés électromagnétiques entre la cavité vide et la cavité partiellement chargée avec l'échantillon à analyser. L'hypothèse de cette méthode CPM est que les champs électromagnétiques à l'intérieur de la cavité, après l'introduction d'un matériau dans la cavité, changent en conséquence par une très petite variation des champs électromagnétiques à l'intérieur de la cavité vide. Ensuite, en utilisant les équations de *Maxwell* pour les cavités originales et perturbées, des expressions analytiques, pour le décalage de fréquence de résonance et le changement de facteur de qualité Q, peuvent être dérivées (Figure 66) [38].

Pour la cavité originale (cavité vide), les champs électrique et magnétique sont représentés par les équations suivantes :

$$\nabla \times E_0 = -j\omega_0\mu_0 H_0 \quad (78)$$

$$\nabla \times H_0 = -j\omega_0\varepsilon_0 E_0 \quad (79)$$

Après la perturbation de la cavité, c'est-à-dire après l'introduction de l'échantillon dans la cavité, ces équations peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\nabla \times E_s = -j\omega_s \mu_s H_s \quad (80)$$

$$\nabla \times H_s = -j\omega_s \varepsilon_s E_s \quad (81)$$

Où E_0 correspond au champ électrique dans la cavité vide, E_s correspond au champ électrique dans la cavité perturbée (après l'introduction de l'échantillon), H_0 correspond au champ magnétique dans la cavité vide, H_s correspond au champ électrique dans la cavité perturbée, ε_0 est la permittivité du vide, ε_s est la permittivité de l'échantillon inséré dans la cavité, μ_0 est la perméabilité du vide, et μ_s est la perméabilité de l'échantillon inséré dans la cavité.

En considérant que les parois de cavité sont parfaitement conductrices ainsi que la perturbation est petite et en appliquant les conditions aux limites, cette variation dans la cavité peut être représentée par la formule suivante :

$$\left(\frac{f_s - f_0}{f_0}\right) + j \left(\frac{1}{2Q_s} - \frac{1}{2Q_0}\right) = -\frac{(\varepsilon_r - 1) \iiint_{V_s} (E_s \cdot E_0) dV}{2 \iiint_{V_c} (|E_0|^2) dV} \quad (82)$$

Avec V_s est le volume de l'échantillon et V_c le volume de la cavité. D'après cette équation (82), les équations de deux parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique (équations numérotées (16) et (17)) ont été dérivées. La détermination de ces deux coefficients A et B est fondamentale pour réaliser des mesures diélectriques avec la cavité résonante. Ils peuvent être déterminés empiriquement avec l'étalonnage de la configuration expérimentale, au préalable à l'aide de matériaux de référence dont la permittivité est connue.

4.3. Procédure et méthode de mesure

4.3.1. Configuration expérimentale

Le système de mesure développé est un cylindre en acier inoxydable d'un diamètre de 213 mm et d'une hauteur de 185 mm. Le champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité est excité via deux antennes placées sur le côté supérieur de la cavité. Chaque antenne est un connecteur coaxial ayant deux conducteurs : le conducteur interne en cuivre a un diamètre de 1,2 mm et le conducteur externe en téflon a un diamètre extérieur de 4,2 mm.

Le porte-échantillon, placé au centre de la cavité, est un tube en verre avec un diamètre intérieur de 36,4 mm et une épaisseur de 3,6 mm et presque la même longueur de la cavité (volume interne environ 188,35 cm³).

Ce système est connecté à un analyseur de réseau vectoriel qui mesure l'atténuation, présenté par le paramètre S_{12} ou S_{21} à l'intérieur de la cavité. A partir de ce paramètre, nous pouvons remonter à la fréquence de résonance et au facteur de qualité de la cavité. Et ensuite au décalage de fréquence de résonance et au changement du facteur de qualité entre la cavité vide et la cavité remplie avec un échantillon (Figure 71).

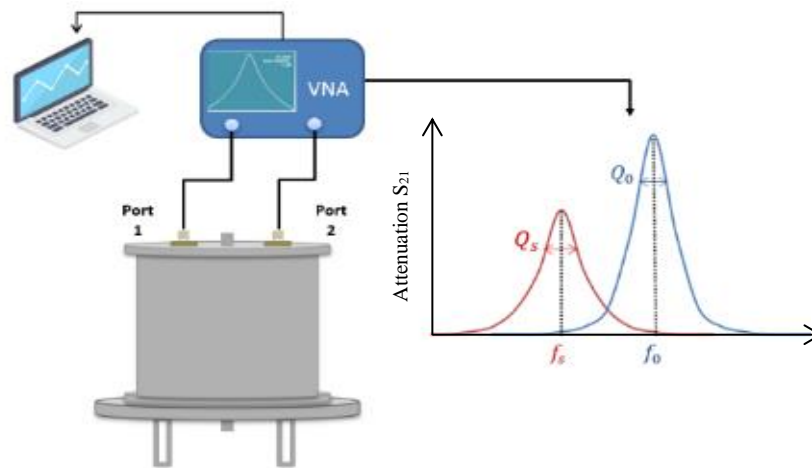


Figure 66 : illustration de la cavité résonante développée.



Figure 67 : photos de la cavité cylindrique développée, des sondes coaxiales montées et du porte échantillon -tube en verre.

4.3.2. Modélisation et simulation EM

Un contrôle précis de la propagation des ondes et la mesure de l'intensité du champ électrique est d'une grande importance dans l'analyse des paramètres de résonance des cavités. Compte tenu des difficultés dans la mesure expérimentale des paramètres EM, l'importance et la nécessité d'utiliser la méthode des éléments finis pour la cavité résonante sont inévitables. La modélisation numérique utilisant le logiciel *HFSS* fournit des résultats précieux en termes d'interprétation de la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité lorsque des matériaux ayant des propriétés diélectriques différentes sont placés à l'intérieur du guide d'ondes. De plus, la collecte de données expérimentales qui sont habituellement sujettes à des erreurs nécessite une vérification solide par modélisation physique de la structure permettant une

interprétation et une analyse précises des données. Par conséquent, deux interfaces HFSS ont été utilisées dans le présent travail : « *Eigen Frequency* » (Figure 68) et « *Frequency Domain* » (Figures 69 et 70).

Des simulations numériques ont été réalisées à l'aide du logiciel *HFSS* (logiciel de modélisation et de simulation électromagnétique) afin de définir la conception finale du système de mesure. En outre, afin de faciliter le travail expérimental et d'obtenir de meilleures performances en utilisant la technique de perturbation, une comparaison entre les résultats numériques obtenus avec *HFSS* et les résultats expérimentaux a été effectuée. Avec plusieurs configurations expérimentales alternatives possibles, la combinaison du montage de deux sondes droites sur la face supérieure de la cavité, la sélection du mode bien isolé TE_{010} dans le spectre micro-ondes, et le positionnement d'un porte-échantillon sous la forme d'un tube en verre au centre de la cavité, se sont avérés être des choix pratiques, guidés par les résultats de simulations *FEM* préliminaires de la petite perturbation en mode TE_{010} induite par l'introduction d'un échantillon de téflon dans la cavité (Figure 68).

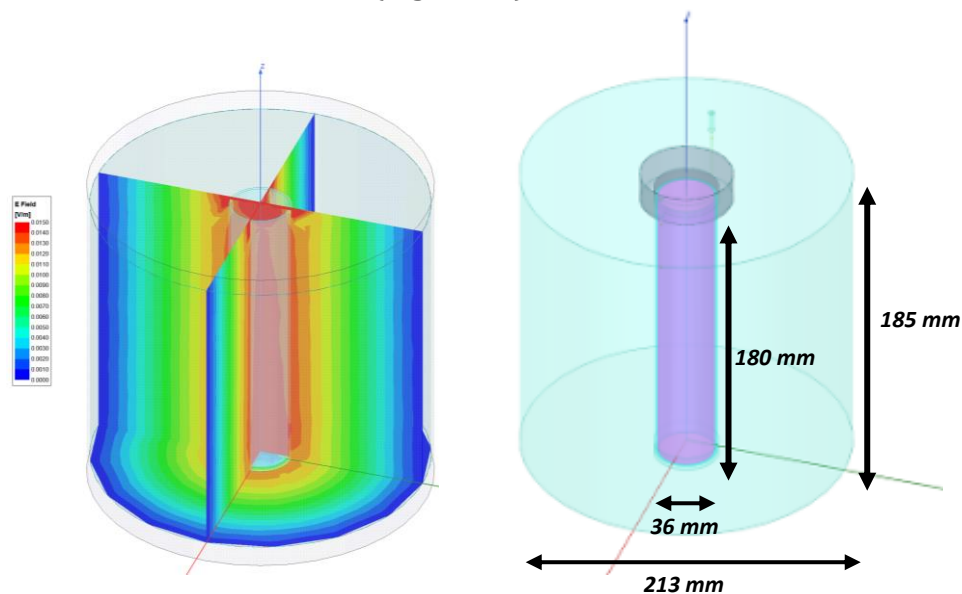


Figure 68 : (gauche) Représentation 3D du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité en présence de l'échantillon, pour le mode TE_{010} . (droite) Dimensions physiques de la cavité et du porte échantillon.

Une comparaison entre les résultats de la simulation numérique et les résultats expérimentaux, entre la cavité vide et la cavité remplie avec un échantillon du téflon, est présentée les figures 69 et 70.

Les résultats montrent un bon accord entre le spectre numérique et le spectre expérimental de la cavité résonante. Lorsque la cavité résonante est vide (considérée simplement comme remplie avec l'air), dans les conditions ambiantes, la fréquence de résonance f_0 , pour le mode TE_{010} sélectionné, est trouvée à la valeur nominale $\sim 2,3$ GHz. Cette fréquence de résonance passe de 2,3 GHz à 2,26 GHz, pour le même mode, en remplissant la cavité avec un échantillon de téflon.

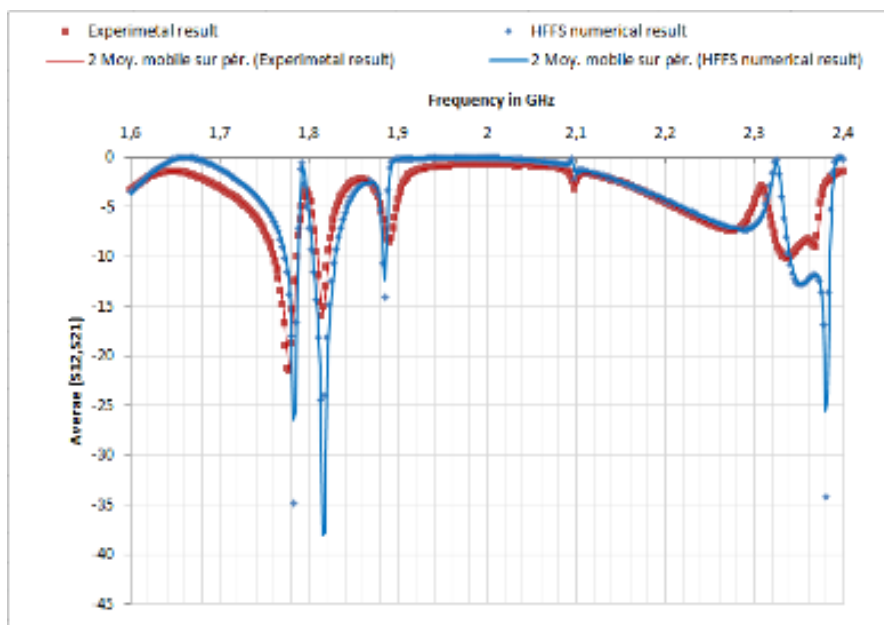


Figure 69 : comparaison entre le spectre numérique et le spectre expérimental dans le cas de la cavité vide.

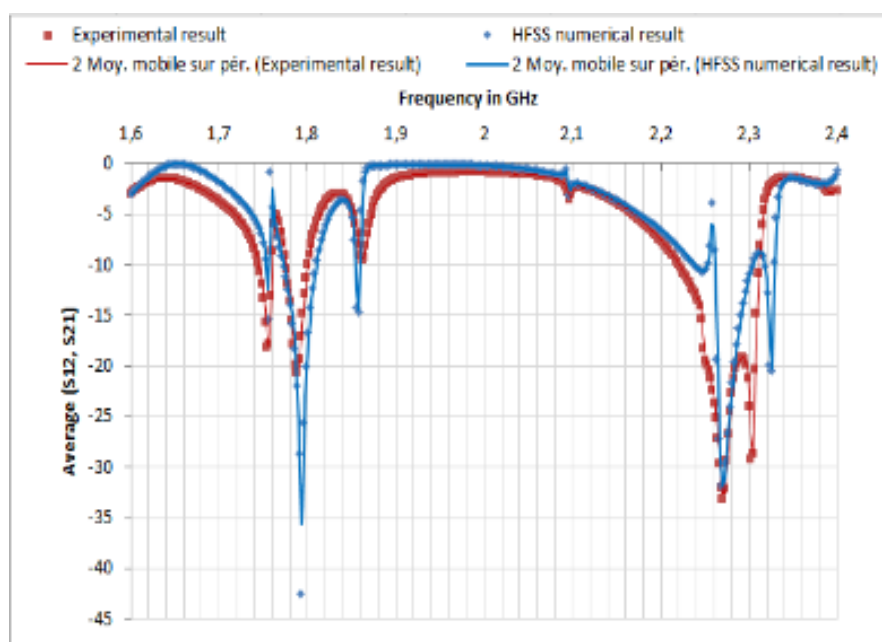


Figure 70 : comparaison entre le spectre numérique et le spectre expérimental dans le cas d'une cavité remplie avec l'échantillon téflon.

4.4. Résultats et discussions

Dans cette méthode, la fréquence de résonance et le facteur de qualité de la cavité, sans, et en présence de l'échantillon dans la cavité, peuvent être utilisés pour calculer la permittivité diélectrique complexe du matériau.

Au cours de cette étude, seule la fréquence de résonance f a été mesurée pour une cavité vide ainsi que la cavité chargée avec l'échantillon. Le facteur de qualité (Q) de la cavité, défini comme $\frac{\Delta f}{f_s}$, peut être calculé après, à partir des mesures réalisées pour remonter à la fréquence de résonance. Ainsi, seule la partie réelle de la permittivité a été étudiée.

La reproductibilité et la répétabilité sont des aspects importants pour s'assurer que les résultats obtenus sont précis et fiables. Une bonne reproductibilité et répétabilité sont nécessaires pour réduire l'incertitude et les erreurs et doivent être prises en compte dans le cadre des processus de validation.

En outre, les matériaux solides étudiés dans ce travail sont des granulés de bois et des plaquettes de bois. La densité de ces types de matériaux peut varier en fonction de plusieurs facteurs, notamment la source des matières premières, le type de production et le degré de compression. La densité peut également varier selon la taille des morceaux (granulés ou plaquettes). Les morceaux de bois plus petits auront tendance à être plus légers et à avoir une plus faible densité que les morceaux plus gros. La densité de ces matériaux de bois peut également varier considérablement en fonction des conditions de stockage et de l'humidité relative [82].

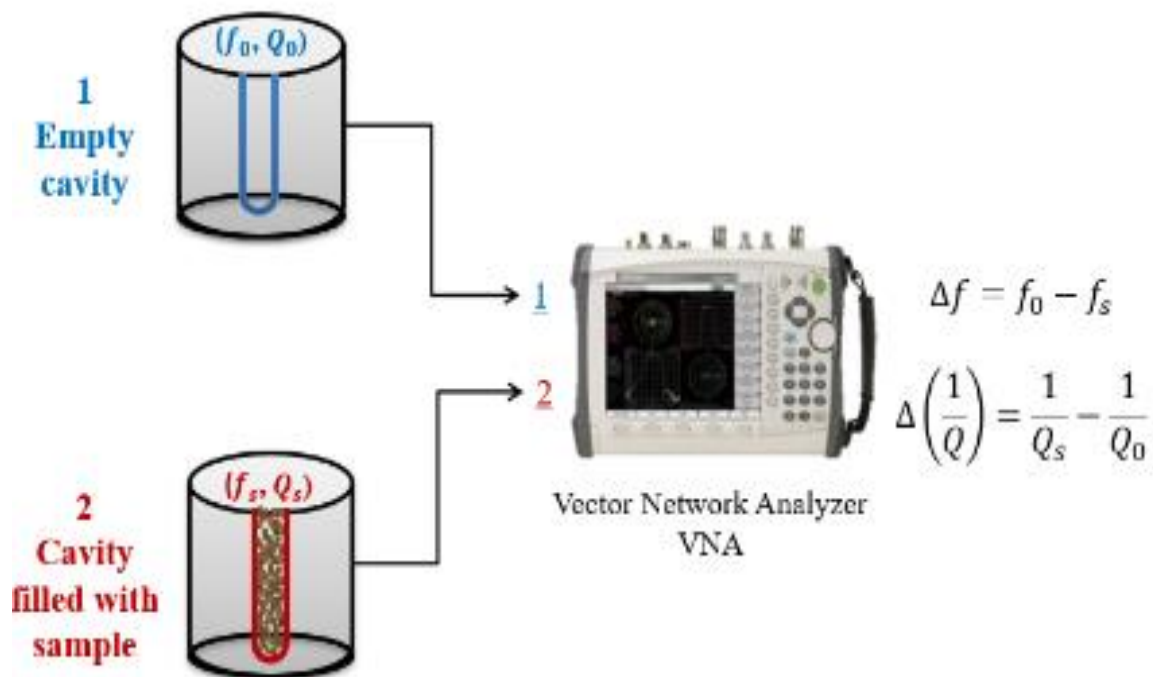


Figure 71 : illustration du principe de mesure avec la cavité pour mesurer le décalage de fréquence et le changement du facteur de qualité de la cavité.

La densité du matériau peut être une source majeure d'incertitude. Il est donc indispensable d'étudier l'influence de la masse volumique de l'échantillon testé sur la mesure.

Pour réaliser ces différentes études, six matériaux différents issus de bois ont été étudiés (Figure 72). Par exemple, la taille des granulés de bois *Cogra* est d'environ 30 mm tandis que la taille de granulés de bois *Wood stock* varie entre 3,15 et 40 mm (données de fournisseurs). Tous ces matériaux ont été stockés pendant une semaine dans les conditions de laboratoire (22 °C et 47 % HR).



Figure 72 : les six différents matériaux issus du bois étudiés.

4.4.1. Étude de la reproductibilité du système de mesure

Nous avons choisi d'étudier la reproductibilité de notre système de mesure, en réalisant un certain nombre de tests et d'analyses avec des matériaux liquides de référence (les alcools déjà étudiés dans le chapitre 3). Nous avons réalisé en analysant cinq mesures, de cinq échantillons différents pris du même lot, pour les trois alcools déjà étudiés dans avec les cellules coaxiales : le decanol, l'heptanol, et le cyclohexanol.

Les matériaux de référence liquides ont l'avantage de présenter une composition connue ainsi qu'une disponibilité et une stabilité à long terme. Ils sont souvent plus précis et plus faciles à manipuler que les matériaux de référence solides. Ils peuvent également être plus facilement homogénéisés, ce qui signifie que les résultats obtenus sont plus précis et plus cohérents. Les matériaux de référence liquides sont donc souvent le choix idéal pour la validation d'une technique de mesure

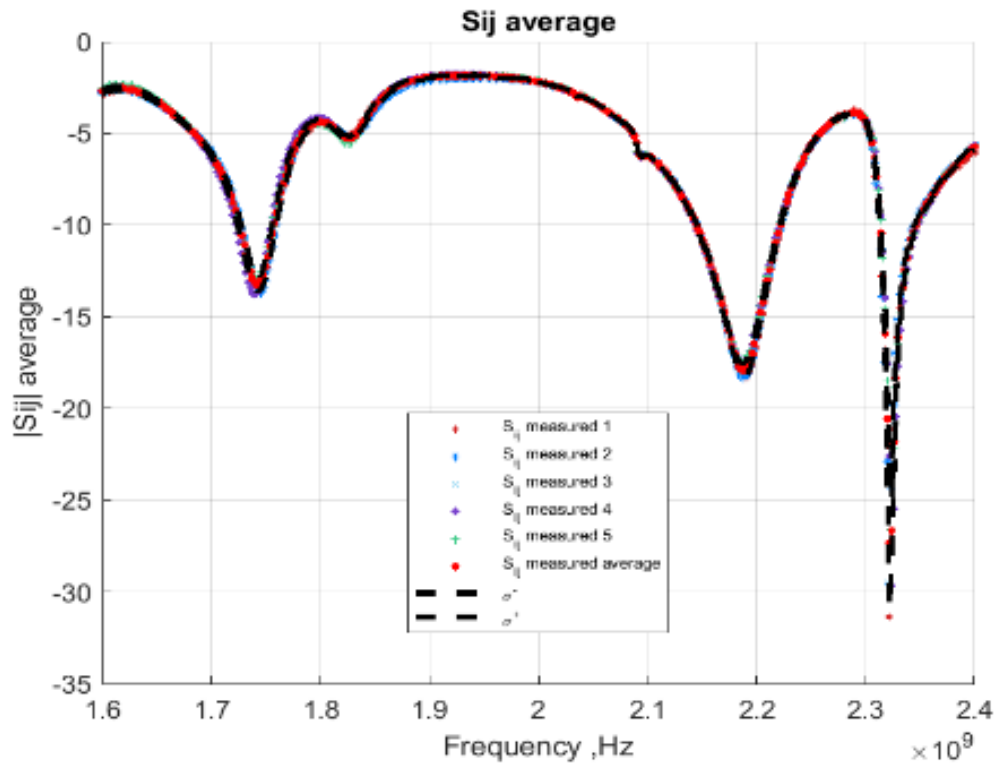


Figure 73 : résultats de la reproductibilité des mesures avec le decanol.

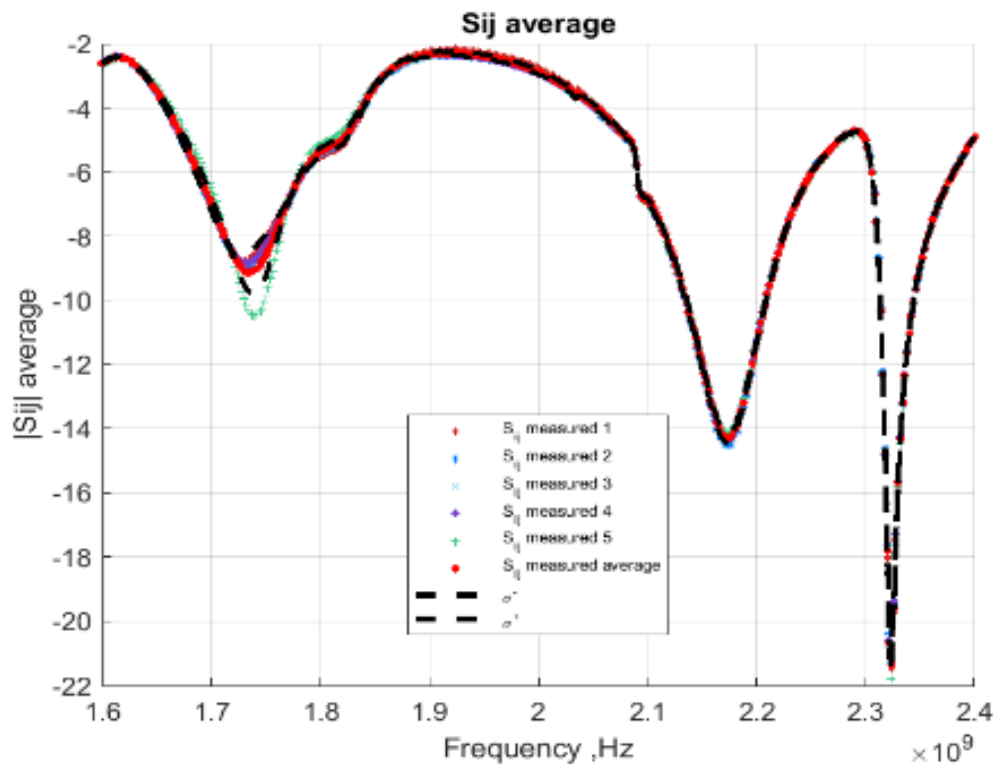


Figure 74 : résultats de la reproductibilité des mesures avec l'heptanol.

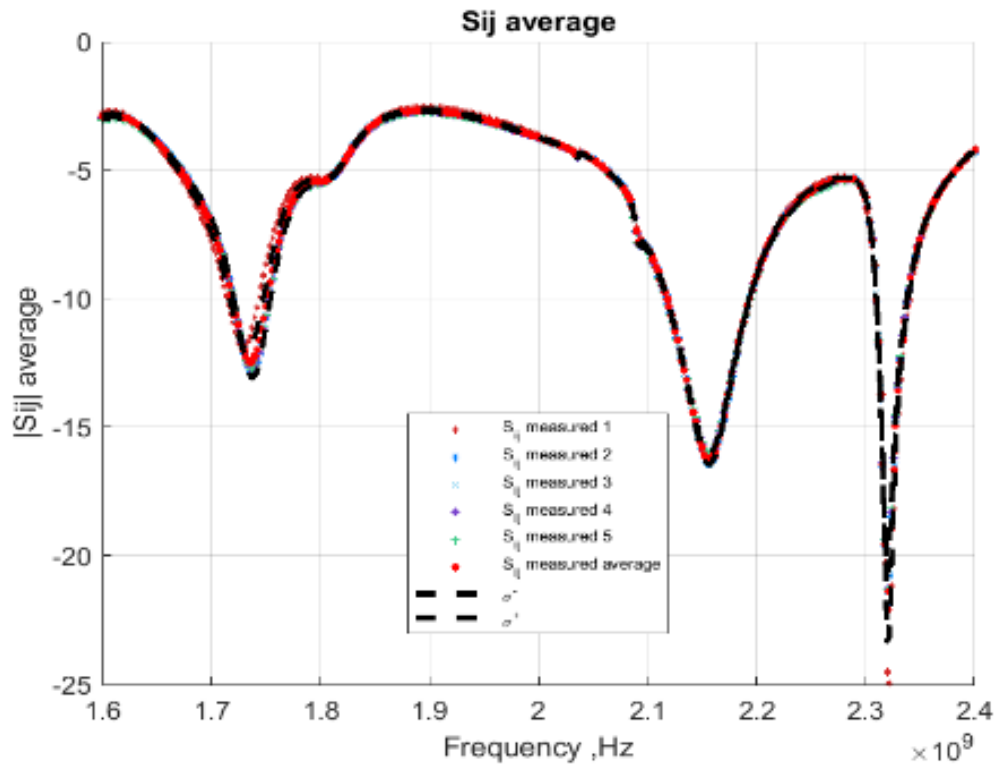


Figure 75 : résultats de la reproductibilité des mesures avec le cyclohexanol.

La fréquence de résonance moyenne avec son écart type, pour chaque alcool, est rapportée dans le Tableau 14.

Tableau 14 : étude de la reproductibilité des mesures avec les alcools de référence.

| Matériau | f_r (GHz) | Ecart-type (GHz) | Δf (GHz) |
|--------------|-------------|------------------|------------------|
| Tube vide | 2,2944 | 0,0005 | |
| Decanol | 2,188 | 0,0013 | -0,0486 |
| Heptanol | 2,1736 | 0,0020 | -0,0556 |
| Cyclohexanol | 2,1564 | 0,0008 | -0,0640 |

Comme montré dans le tableau, l'écart type sur les valeurs de fréquence de résonance mesurées, pour les trois alcools testés, est assez faible, il est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$.

Une fois ces tests effectués, il est possible d'analyser la reproductibilité du système avec des matériaux réels issus de bois. Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'étude de la reproductibilité de mesures avec les différents matériaux présentés dans la Figure 72.

Dans cette section, nous présentons deux exemples de résultats obtenus avec des granulés de bois (granulés de bois *Cogra* et granulés de bois fournis par le DTI), et les résultats obtenus avec les plaquettes de bois fournies également par le DTI.



Figure 76 : photo de l'échantillon rempli dans le tube en verre. (gauche) granulés de bois. (droite) plaquettes de bois.

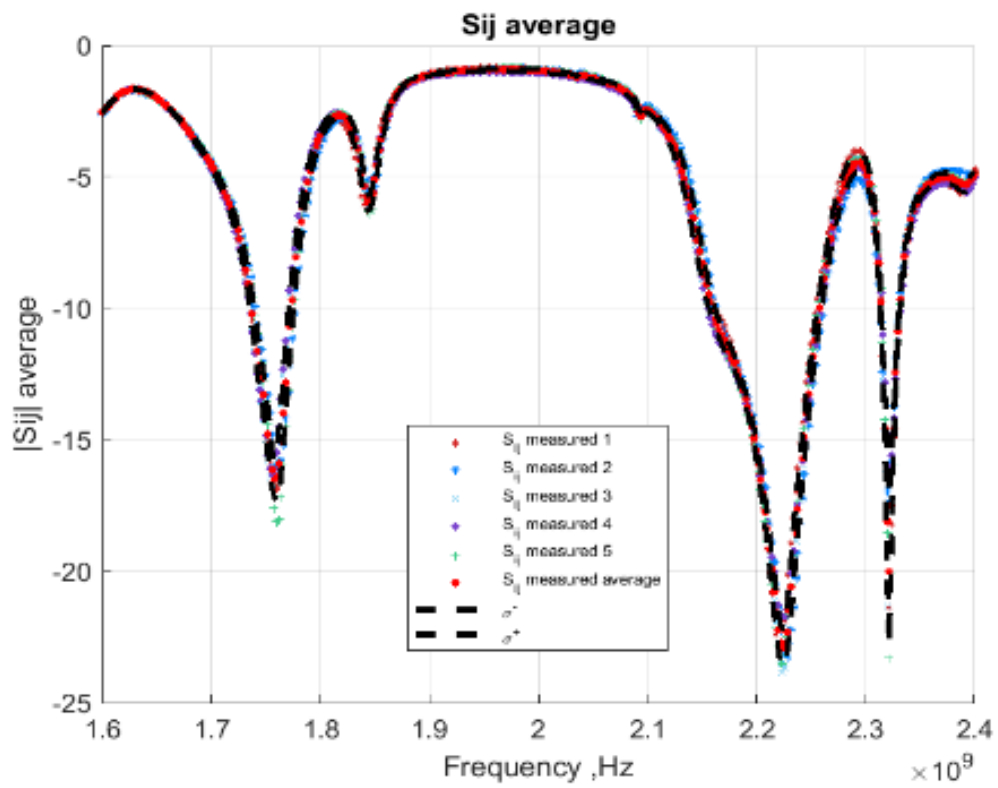


Figure 77 : résultats de reproductibilité : granulés de bois DTI.

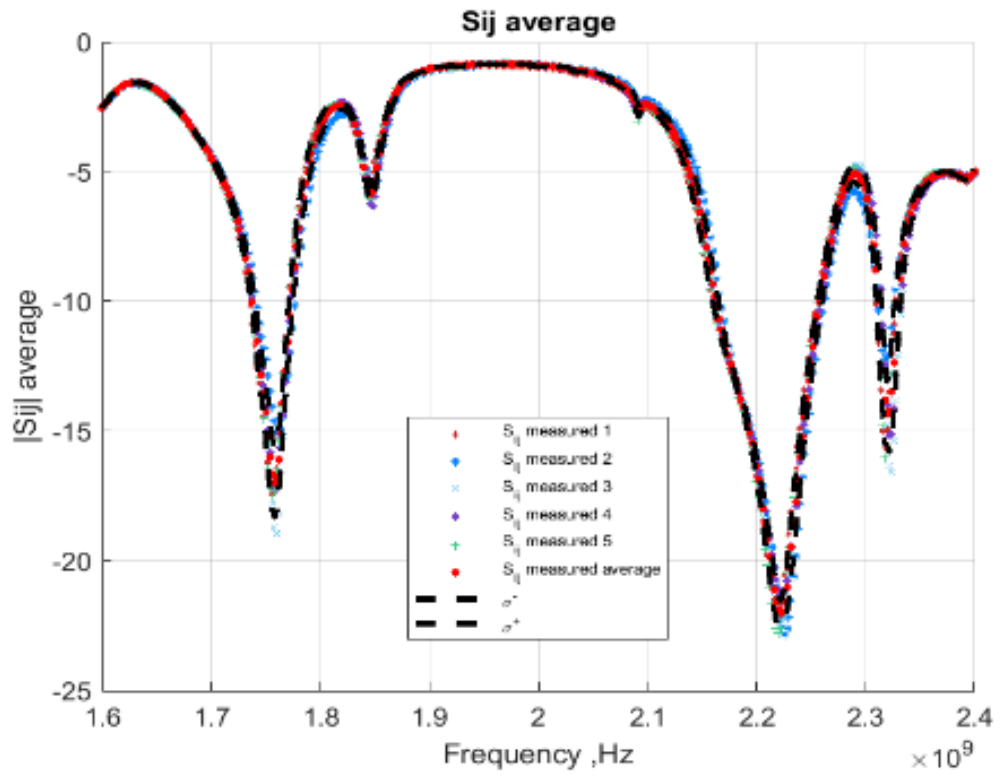


Figure 78 : résultats de reproductibilité : granulés de bois *Cogra*.

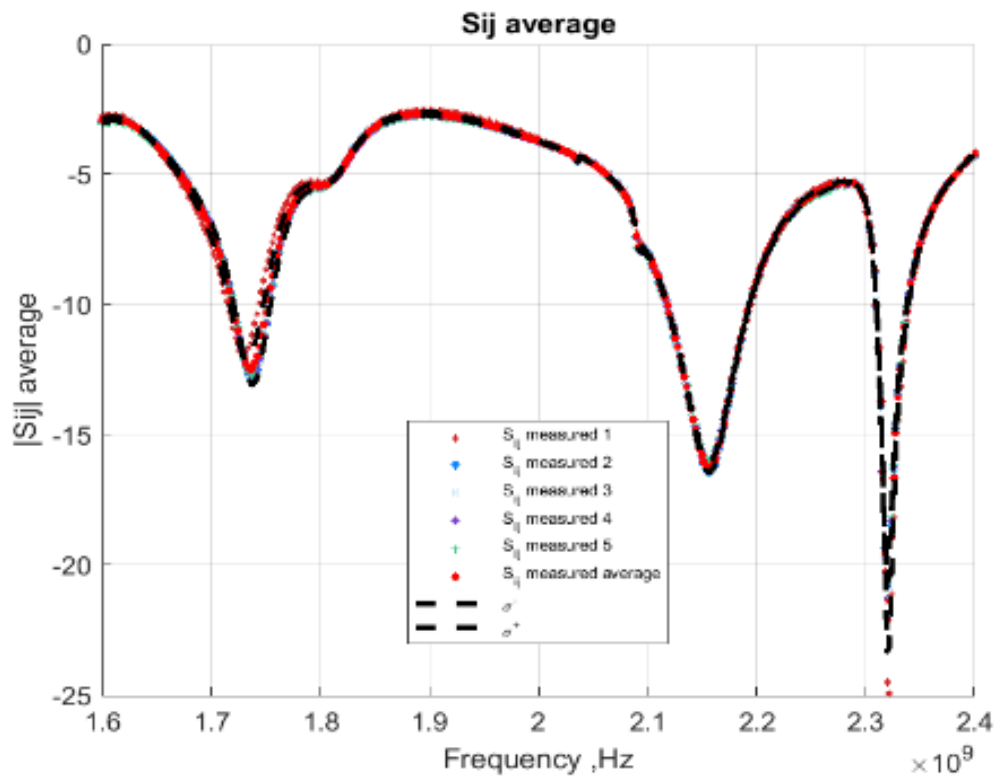


Figure 79 : résultats de reproductibilité : plaquettes du bois *DTI*.

Comme affiché dans le Tableau 32, la valeur maximale de l'écart type est obtenue avec les plaquettes de bois. Nous avons utilisé ensuite les données expérimentales obtenues, lors de l'étude de la reproductibilité, pour examiner l'influence de la matrice solide de l'échantillon sur la mesure.

Tableau 15 : étude de la reproductibilité des mesures avec les six matériaux du bois.

| Matériau | f_s (GHz) | Ecart-type (GHz) | Δf (GHz) |
|--------------------------------------|-------------|------------------|------------------|
| Tube vide | 2,2944 | 0,0015 | - |
| Plaquettes du bois - <i>Verdo</i> | 2,2232 | 0,0084 | -0,0320 |
| Granulés du bois - <i>Verdo</i> | 2,2008 | 0,0035 | -0,0425 |
| Granulés du bois - DTI | 2,2248 | 0,0020 | -0,0313 |
| Granulés du bois - <i>Colza</i> | 2,2332 | 0,0016 | -0,0274 |
| Granulés du bois - <i>Wood Stock</i> | 2,2244 | 0,0023 | -0,0315 |
| Granulés du bois - <i>Cogra</i> | 2,2224 | 0,0023 | -0,0324 |

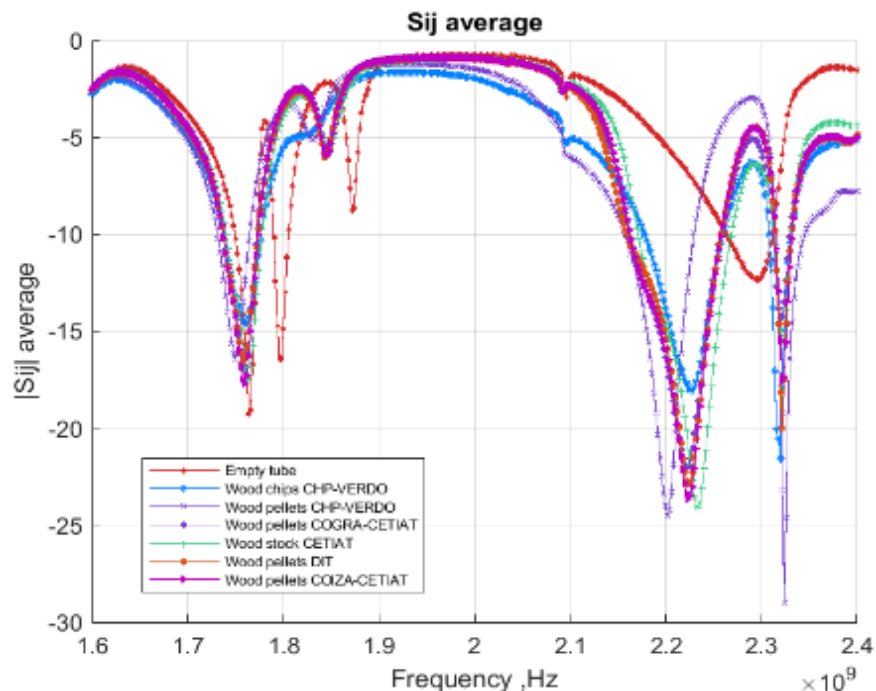


Figure 80 : comparaison de spectres micro-ondes pour les différents matériaux du bois.

Nous remarquons que les six matériaux issus du bois (granulés et plaquettes) n'ont pas la même valeur de fréquence de résonance, même si tous matériaux sont stockés ensemble dans les mêmes conditions environnementales. Ça peut être revenir à la

source des matières premières de ces matériaux. Autrement dit, chaque type de granulés et de plaquettes de bois a sa propre matrice solide qui réagit différemment avec l'environnement. Par exemple, les granulés de bois peuvent être produits à partir de différentes sources de bois, dont le bois dur et le bois tendre. Les granulés de bois dur sont plus denses que les granulés de bois tendre. Ce qui nécessite l'étude de l'influence de la densité de l'échantillon étudié

4.4.2. Étude de la répétabilité du système de mesure

La répétabilité de l'instrument de mesure est importante, car elle fournit une mesure précise et fiable des performances du système de mesure et permet aux utilisateurs de s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus. Cela peut également aider à comprendre les sources des erreurs de mesure et à développer des moyens pour les corriger. Afin d'étudier la répétabilité de notre système de mesure et de valider l'hypothèse que la densité de l'échantillon exerce une influence sur la mesure, nous avons effectué cinq mesures répétitives en analysant le même échantillon.

Un exemple de l'étude de répétabilité réalisée, pour l'analyse du même échantillon de granulés de bois, est affiché dans la Figure 81. Les valeurs numériques pour chaque mesure et l'écart type sur l'ensemble des valeurs mesurées sont présentées dans le Tableau 16.

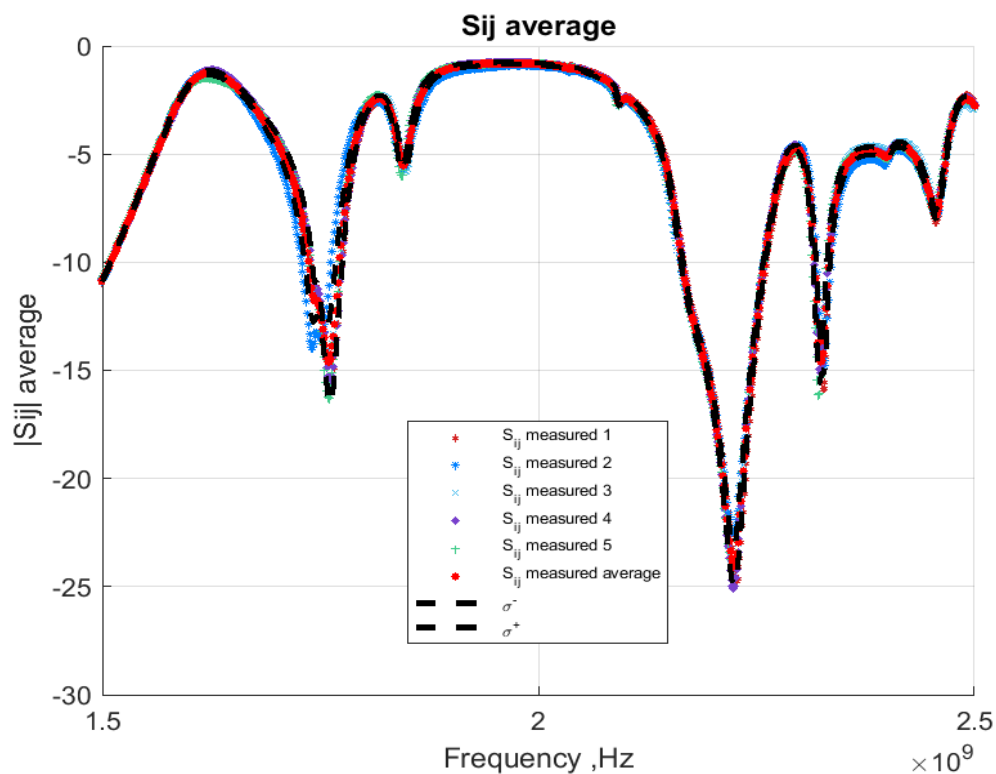


Figure 81 : exemple de l'étude de la répétabilité avec un échantillon de granulés de bois *Verdo*.

L'écart type dans ce cas est d'environ 6.10^{-4} . Il est beaucoup plus faible que l'écart obtenu lors de l'étude de la reproductibilité avec le même type d'échantillon. Et cela peut être dû à la densité du matériau qui n'était pas pris en compte lors de l'étude de la reproductibilité.

Tableau 16 : résultats de cinq mesures répétitives d'un échantillon de granulés du bois *Verdo*.

| Numéro de mesure | Fréquence de résonance (GHz) | |
|------------------|------------------------------|-----------|
| | Echantillon <i>DTI</i> | Tube vide |
| 1 | 2,2225 | 2,2968 |
| 2 | 2,2225 | 2,2975 |
| 3 | 2,2238 | 2,2963 |
| 4 | 2,2225 | 2,2945 |
| 5 | 2,2225 | 2,2940 |
| Valeur moyenne | 2,2228 | 2,2958 |
| Ecart type | 0,0006 | 0,0015 |

4.4.3. Étude de l'influence de la densité de l'échantillon

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la densité de l'échantillon sur la mesure. Nous avons préparé trois échantillons du même matériau avec trois masses différentes.

Le choix de ces valeurs est basé sur une étape préliminaire de remplissage du tube en verre avec des granulés de bois : un remplissage rapide du tube aboutit à une masse d'échantillon d'environ 100 g, un remplissage lent et sur plusieurs fois permet d'obtenir une masse moyenne de 120 g et un remplissage maximal en tassant les granulés de bois pour remplir les trous d'air présents dans le tube nous a permis d'obtenir une masse de 130 g des granulés de bois. La figure 76 présente les différentes masses remplies dans le tube en verre. Le zoom à droite montre que plus le remplissage est rapide et aléatoire, plus il y a des espaces d'air dans le tube et plus l'échantillon est moins dense.

Nous avons réalisé des analyses expérimentales avec les trois différentes masses pour confirmer l'hypothèse que la masse volumique de l'échantillon affecte les résultats. Les résultats expérimentaux de l'atténuation mesurés avec la cavité résonante sont affichés dans la Figure 83 : étude de l'influence de la densité de l'échantillon sur la mesure.



Figure 82 : photos de remplissage de tube en verre avec trois masses différentes.

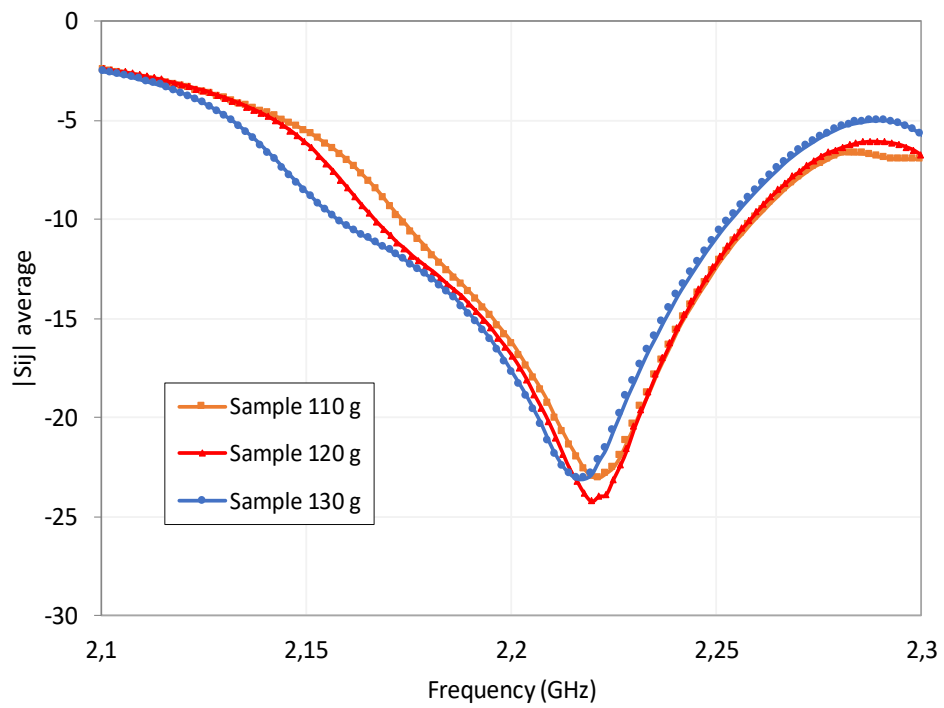


Figure 83 : étude de l'influence de la densité de l'échantillon sur la mesure.

Tableau 17 : résultats expérimentaux pour les différentes masses d'échantillons étudiées.

| Nb. | Masse (g) | Masse volumique (kg/m ³) | f_s (GHz) | $\Delta f = f_1 - f_2$ (GHz) |
|-----|-----------|--------------------------------------|-------------|------------------------------|
| 1 | 110 | 587,56 | 2,2213 | |
| 2 | 120 | 640,97 | 2,2195 | 0,0035 |
| 3 | 130 | 694,39 | 2,2178 | |

L'écart de la fréquence de résonance entre l'échantillon avec la plus grande masse et l'échantillon avec la petite masse est d'environ $3,5 \cdot 10^{-3}$ GHz. Les résultats montrent plus la densité de l'échantillon analysé est variée plus l'écart type de l'atténuation (ou de la fréquence de résonance) pour une série de mesures est fort. Ce qui explique les résultats obtenus lors de l'étude de la reproductibilité.

Donc, pour le remplissage du tube en verre avec les granulés de bois, il est important de s'assurer qu'il soit rempli de façon uniforme pour éviter les écarts et les espaces d'air qui peuvent influencer sur les résultats de l'analyse. La meilleure façon de le faire est d'utiliser une sonde qui peut être insérée dans le tube en verre et bouger le granulé pour s'assurer que le tube est bien rempli uniformément et que les espaces d'air sont minimisés au maximum.

4.5. Étalonnage de la cavité pour la mesure diélectrique

4.5.1. Processus d'étalonnage de la cavité

Le système de cavité résonante à microondes doit être étalonné pour vérifier la sensibilité et la précision du système à mesurer le paramètre diélectrique. Il a été démontré par *Ray* et *Bihari* en 1986 [83] que pour un saut de 0,05 dB pendant l'étalonnage, il y a jusqu'à 23 % d'incertitude en ϵ'' (surtout en dessous de 5 GHz). Donc, cette étape d'étalonnage, qui consiste à calculer la constante de la cavité C , devrait être réalisée avec une précision et en utilisant des matériaux de référence, ayant une permittivité connue. Ce n'est qu'après avoir obtenu un résultat significatif à partir de la méthode de perturbation de cavité résonante qu'on peut procéder au système de mesure des matériaux inconnus.

Les changements dans la permittivité peuvent affecter la fréquence de résonance et le facteur de qualité, selon la théorie de perturbation. Ces changements dans la permittivité peuvent être dus à des fluctuations dans la température, à des variations dans l'humidité, à une variété de facteurs environnementaux et au choix de la fréquence de mesure.

Dans ce travail, nous nous concentrons sur la mesure de la permittivité réelle du matériau sous test. Pour étalonner précisément notre appareil et pour calculer la constante A de la cavité (équation (16)), nous avons choisi de réaliser cette étape avec trois matériaux de référence au lieu d'un seul. Le but est d'utiliser la valeur de la pente de cette courbe tracée, à partir des valeurs de la permittivité et les valeurs de décalage de fréquence de résonance (Figure 87) pour déterminer la valeur de la constante A. Les matériaux de référence utilisés sont : deux matériaux liquides (le décanol, le cyclohexanol) et un solide (l'alpha D lactose). Ces matériaux sont bien connus dans la littérature comme ayant une teneur en humidité stable et également en se basant sur les valeurs de permittivité obtenues lors des précédents travaux de mesure de permittivité effectués au *LNE-CETIAT* [23].

Une fois cette constante est déterminée, nous avons vérifié la validation de cette méthode via deux autres matériaux : un liquide, qui est l'octanol, et un solide, qui le sodium succinate hexa-hydrate.

Le calcul de la permittivité diélectrique complexe en utilisant les modèles théoriques de la théorie de perturbation, nécessite uniquement l'évaluation des valeurs des deux paramètres constants A et B. Pour déterminer ces paramètres, nous avons eu recours à plusieurs mesures conduites sur des solides et des liquides de référence. Dans les deux étapes, étalonnage et calcul, les mêmes modèles théoriques sont utilisés et pour chaque étape deux mesures, à vide et en présence du matériau avec la cavité résonante, sont réalisées. La Figure 84 décrit schématiquement ces deux étapes d'étalonnage et de calcul.

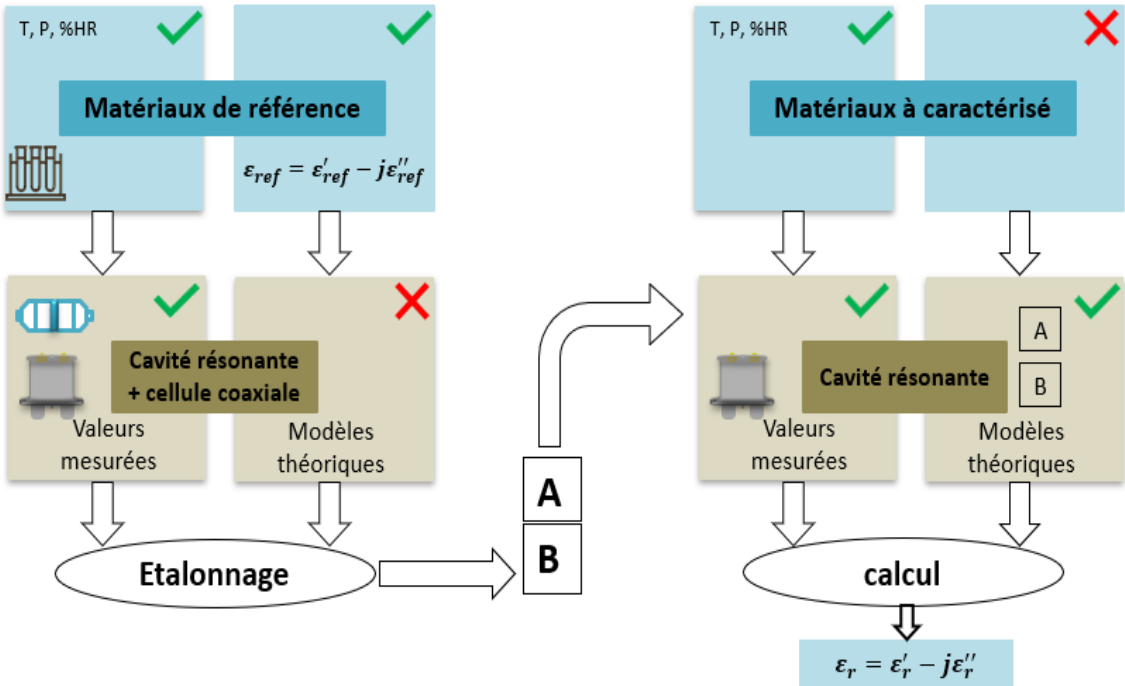


Figure 84: protocole expérimentale de mesure avec la cavité résonante.

La stabilité de tous les matériaux connus et inconnus utilisés a guidé notre choix. Dans le cas de mesures avec les solides, une attention particulière à la masse volumique de l'échantillon testé est nécessaire.

En raison du manque des valeurs de permittivité sur une large bande de fréquences, ou pour des fréquences spécifiques, pour les matériaux étudiés, surtout aux alentours de la fréquence de résonance, nous avons décidé de réaliser des mesures avec la cavité résonante et la cellule coaxiale validée en même temps. La valeur de la permittivité donnée par le système coaxial est utilisée après comme valeur de référence pour calculer les constantes de la cavité.

4.5.2. Résultats expérimentaux, calcul de la constante A

Premièrement, nous avons réalisé une mesure de la permittivité diélectrique avec la cellule coaxiale *LNE-CETIAT* dans la bande de fréquences [2 GHz – 2,3 GHz] dans un but d'obtenir la valeur de permittivité sur une fréquence proche de la fréquence de résonance de la cavité. En parallèle de la mesure avec la cellule coaxiale, nous avons effectué des mesures de la fréquence de résonance avec la cavité résonance dans la même bande de fréquences. Les résultats expérimentaux obtenus avec le decanol et cyclohexanol sont présentés dans la Figure 85.

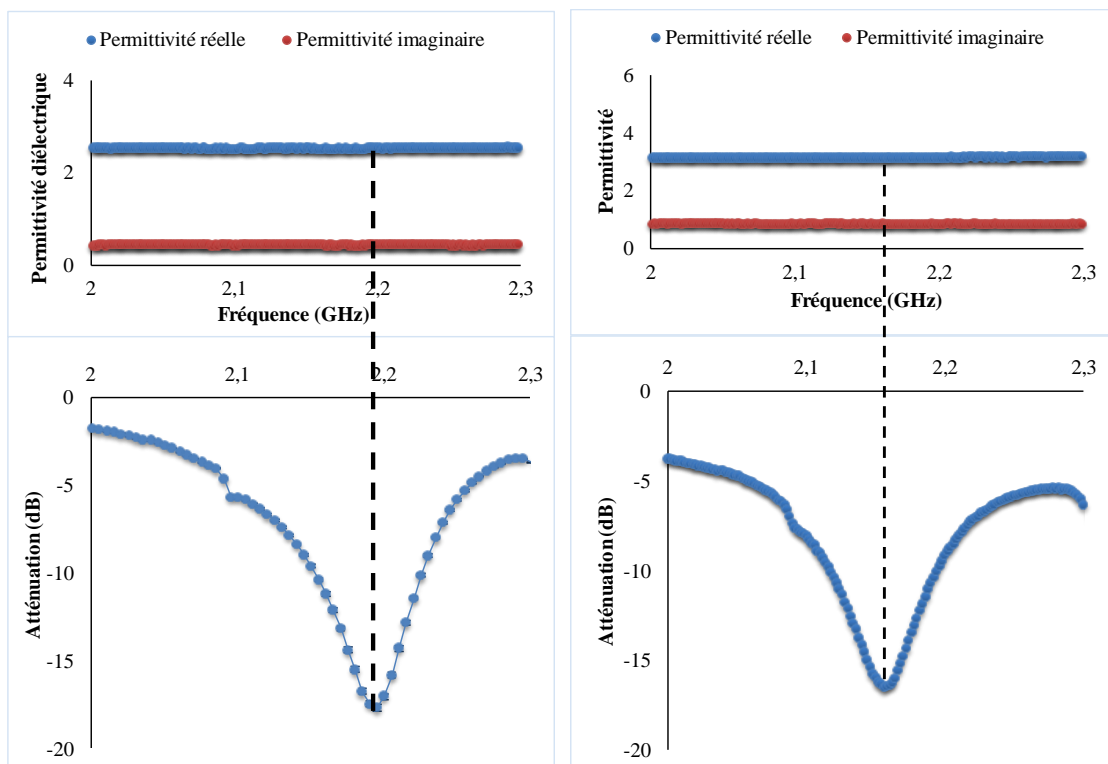


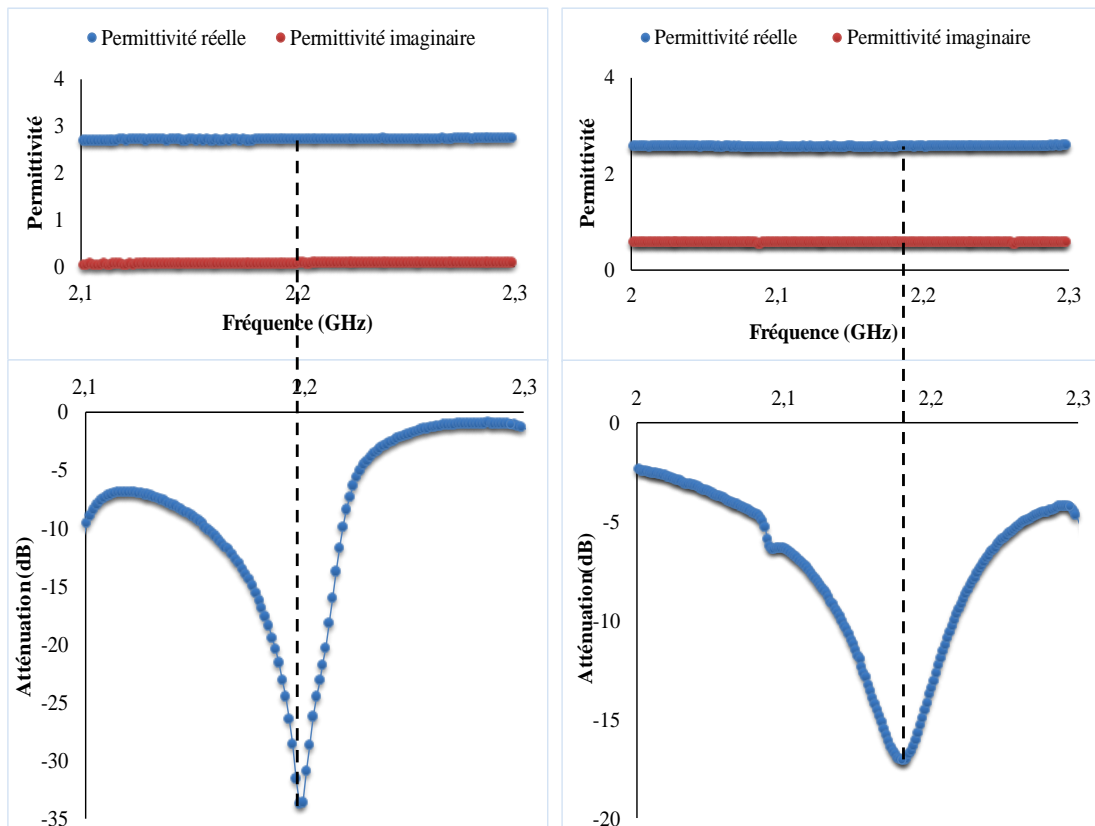
Figure 85 : mesure de la permittivité diélectrique complexe avec la cellule coaxiale et de l'atténuation avec la cavité résonante : (gauche) Decanol (droite) Cyclohexanol.

Nous avons utilisé les valeurs expérimentales de la permittivité réelle et de la fréquence de résonance, rapportées dans le tableau ci-après (Tableau 18), pour calculer la constante A de la cavité.

Tableau 18 : valeurs expérimentales obtenues avec la cavité résonante et la cellule coaxiale.

| Matériau de référence | f_r (GHz) mesurée avec la cavité résonante | $\frac{\Delta f}{f_0}$ | Permittivité réelle mesurée avec la cellule coaxiale |
|-----------------------|--|------------------------|--|
| Decanol | 2,1995 | 0,041 3 | 2,53 |
| Cyclohexanol | 2,1580 | 0,059 4 | 3,15 |
| Alpha D lactose | 2,22673 | 0,029 4 | 1,97 |

Pour valider la méthode de calcul proposée, nous avons testé un deuxième solide qui est le sodium succinate et un troisième alcool qui est l'octanol. Les résultats expérimentaux avec les deux systèmes de mesure sont présentés dans la figure ci-après.



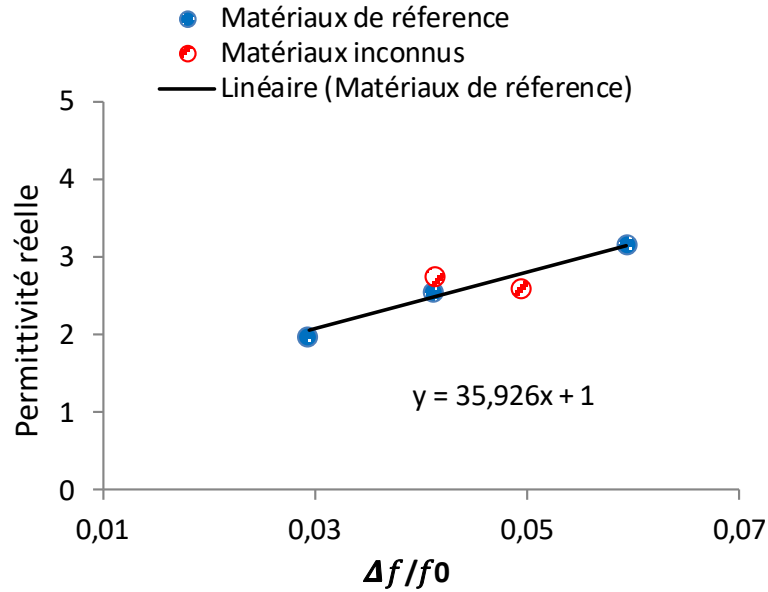


Figure 87 : Variation de la permittivité réelle mesurée avec la cellule coaxiale en fonction du décalage de fréquence mesuré avec la cavité.

Nous présentons dans le graphe de la Figure 87 la variation de la permittivité réelle (mesurée avec la cellule coaxiale) en fonction du décalage de la fréquence de résonance (mesuré la cavité résonante) pour les matériaux connus représentés par les points bleus et inconnus représentés par les points rouges.

L'équation de la courbe linéaire ($y = 35,926x + 1$), tracée à travers les points bleus, présente la corrélation qui existe entre la permittivité réelle et le changement de fréquence de résonance dans la cavité en présence de l'échantillon.

Les résultats montrent une bonne consistance en fréquences de résonance différentes (Figure 87) avec les différents matériaux. La valeur de la constante A calculée, à partir de l'équation linéaire 83, est de l'ordre 0,9796. Nous pouvons maintenant calculer la partie réelle de la permittivité avec l'équation suivante :

$$\epsilon'_r = 1 + 35,926 \frac{\Delta f}{f_0} \quad (83)$$

La valeur de la permittivité réelle mesurée avec la cellule coaxiale est comparée avec celle calculée en utilisant l'équation (83) de la cavité résonante, pour l'octanol et le sodium succinate hexa hydrate.

Les résultats (Tableau 9) montrent que les valeurs de référence de permittivité réelle et la valeur calculée avec la cavité résonante sont très proches. L'erreur relative maximale entre la valeur de référence et celle calculée avec la cavité résonante cylindrique est d'environ 4 %.

Tableau 19 : comparaison entre la valeur de la permittivité mesurée avec la cellule coaxiale et celle calculée avec la cavité résonante.

| Matériau testé | Valeur référence | Cavité résonante | Erreur relative | Reference |
|-------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
| Sodium succinate hexa hydrate | 2,42 | 2,51 | 4 % | Modèle Havrilliak-Negami [23] |
| Octanol | 2,85 | 2,78 | 2 % | Modèle de Debye [73] |

Le système de cavité résonante cylindrique, développé au *LNE-CETIAT*, est maintenant prêt pour la mesure de la permittivité réelle de l'échantillon sous test. La même procédure expérimentale peut être appliquée pour calculer la deuxième constante de la cavité B, liée aux pertes diélectriques ϵ_r'' .

Partie II : Méthodes primaires développées

Chapitre 5 : Déploiement de techniques primaires pour la mesure d'humidité dans les solides

La teneur en humidité peut atténuer les propriétés thermo physiques de nombreux matériaux. Une connaissance suffisante de ce paramètre est donc nécessaire pour améliorer la durée de conservation et la qualité des produits, réduire les déchets ou améliorer l'efficacité des procédés. Les méthodes de perte masse au séchage (*LoD*) usuelles restent les méthodes de référence présentant les plus simples et les plus robustes. Néanmoins, des limitations sont imposées par leur nature intrinsèquement non sélective aux molécules d'eau. Celles-ci sont surmontées par d'autres techniques telles que la titration Karl Fischer coulométrique (cKFT) et l'électrolyse de l'acide phosphorique issu de la combinaison de la vapeur d'eau et du pentoxyde phosphorique. La première technique cKFT est une technique bien établie, mais la seconde technique a été introduite plus récemment et la littérature disponible à ce sujet est rare. Ce travail vise à combler ce manque de connaissances et à démontrer la comparabilité de trois techniques disponibles au *LNE-CETIAT*. Les travaux réalisés dans ce chapitre visent à établir la traçabilité et la fiabilité des résultats obtenus avec les trois méthodes primaires, y compris des études pour estimer l'incertitude de ces résultats.

5.1. Matériels et méthodes

Dans cette section, nous décrivons les méthodes de mesure, ainsi que les protocoles expérimentaux réalisés selon les normes en vigueur pour les trois techniques suivantes : la méthode classique *LoD* et les deux techniques électrolytiques.

5.1.1. Méthode de perte de masse au séchage (*LoD*)

5.1.1.1. Principe de base de la méthode *LoD*

La méthode de perte de masse au séchage est la méthode la plus simple et la plus robuste de détermination d'humidité. Elle peut être utilisée avec la plupart des solides et avec des échantillons de masse importante. La méthode de perte de masse au séchage (*LoD*) part du principe que l'humidité est extraite d'un matériau lorsque celui-ci est

chauffé. Ce principe, comme décrit dans la norme NF EN ISO 18134-1 [3], comporte trois étapes : un échantillon est pesé, puis complètement séché et enfin pesé à nouveau.

La teneur en humidité est considérée comme égale à la différence de masse avant et après le chauffage. Ceci est basé sur l'hypothèse que la perte de masse est due à l'extraction de l'eau du matériau, toutefois cette technique évapore également d'autres composés volatils contenus dans l'échantillon. La température appliquée et le temps de chauffage sont généralement prédéfinis dans la méthode, car la valeur mesurée peut être très dépendante de ces paramètres.

Comme cette technique ne nécessite aucun équipement spécialisé, seulement une balance analytique et un four, qui sont courants dans les laboratoires, elle est largement utilisée. En outre, les utilisateurs industriels apprécient cette méthode en raison des faibles dépenses d'investissement (dépenses d'investissement : CAPEX) et de l'absence de besoin en personnel hautement qualifié. Néanmoins, la méthode LoD a une très faible sélectivité vis-à-vis des molécules d'eau. Autrement dit, cette méthode ne convient que pour la détermination de la teneur en humidité et non pour celle de la teneur en eau.

Dans la littérature, les résultats peuvent être exprimés soit en base humide, soit en base sèche. Bien que les deux représentations indiquent la teneur en humidité, dans le cas de la base humide, le résultat est donné par rapport à la masse de l'échantillon humide (équation (1)) et dans le cas de la base sèche, le résultat est relatif à la masse résiduelle, en d'autres termes, la masse de l'échantillon sec (équation (2)). Dans ce travail et pour les besoins de la comparaison inter laboratoires réalisée dans le cadre du projet *BiofMET*, nous avons choisi de calculer la teneur en humidité en base humide.

5.1.1.2. Configuration expérimentale pour la méthode LoD

Pour la méthode suivie dans ce travail, le chauffage de l'échantillon s'inspire de la norme EN 14774-1 (Biocarburants solides - Détermination de la teneur en humidité - Méthode par séchage au four - Partie 1 : Humidité totale - Méthode de référence), qui préconise le séchage de l'échantillon à une température de $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ jusqu'à ce que le poids de l'échantillon soit constant entre deux mesures effectuées au cours d'une période de 60 minutes, et avec un temps de séchage maximal de 24 heures. Les équipements listés dans le Tableau 20 ont servi aux mesures *LoD* réalisées au cours du travail.

Pour la préparation de l'échantillon et la détermination de la teneur en humidité dans l'échantillon de biocarburants solides, nous nous référons aux étapes décrites dans la norme ISO 14780 et au mode opératoire de la méthode de perte de masse au séchage proposé par la norme ISO 18134. La procédure expérimentale détaillée est illustrée dans le diagramme ci-après.

Tableau 20 : liste des instruments utilisés pour les mesures avec la méthode *LoD*.

| Équipement | Type | Constructeur | Gamme | Type d'étalonnage |
|----------------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------------|---|
| Enceinte Thermostatique | A120 | CLIMATS | - | Caractérisation suivant le fascicule de documentation FD X 15- 140 |
| Central d'acquisition | 34970 A | KEYSIGHT | - | Étalonnage interne avec standard de tension et résistances étalon du CETIAT |
| Balance numérique | AE 240 | METTLER TOLEDO | Masse 5 mg à 205 g | Étalonnage au CETIAT Accréditation COFRAC FR0719- 024-021022- ACC |
| Sonde thermométrique | Pt100 Ohms à 0° C | - | Température e - 80 °C à 215 °C | Étalonnage au CETIAT Accréditation COFRAC n°2.1116 |

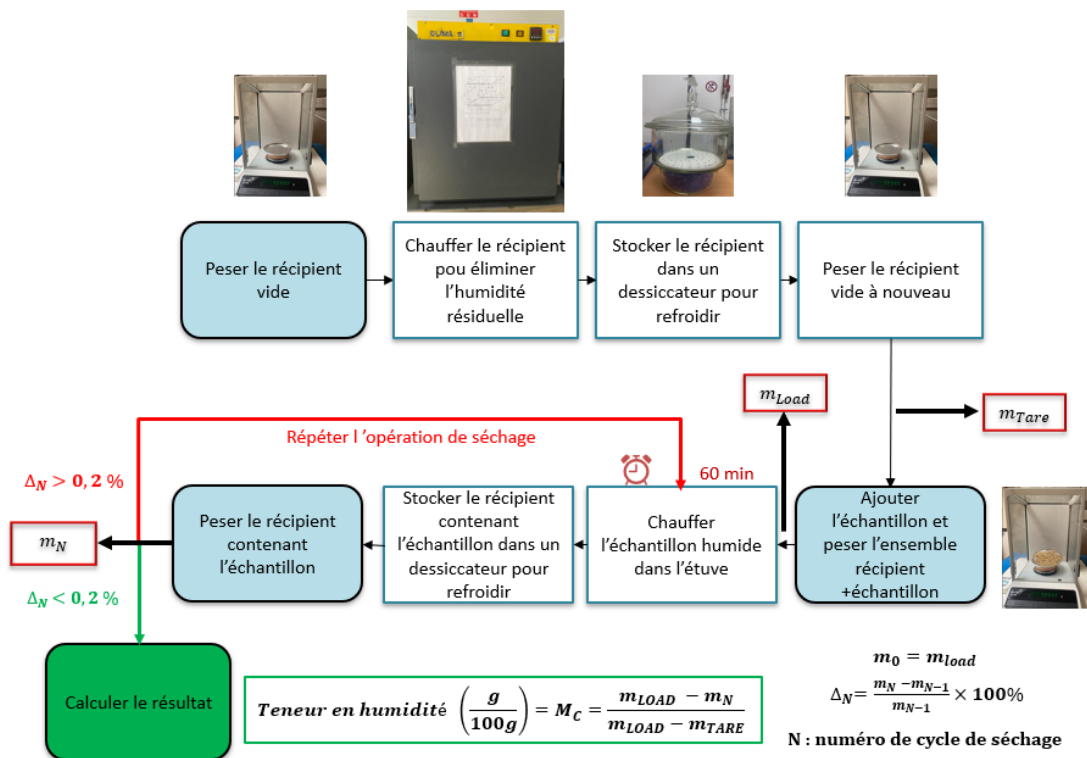


Figure 88 : représentation schématique de la méthode de perte au séchage.

5.1.2. Titration Karl Fischer coulométrique (cKFT)

5.1.2.1. Principe de mesure

La titration Karl Fischer coulométrique (cKFT) est une variante de la méthode de titrage de Karl Fischer (KF). Elle est basée sur la réaction de Karl Fischer, découverte en

1935 par un chimiste allemand, dont elle tire son nom [84]. Pour chaque molécule d'iode, une molécule d'eau est consommée (équation 3). La méthode Karl Fischer est basée sur la réaction de Bunsen (1853), utilisée pour le dosage de dioxyde de soufre SO_2 dans une solution aqueuse (équation I Figure 89). La formulation du réactif KF est basée sur la dissolution de l'iode (I_2) dans un volume de méthanol anhydre en présence de la base pyridine (RN) et le dioxyde de soufre (SO_2) (équation II. Figure 89)(1ml du réactif KF préparé correspond à 3 mg H_2O .)

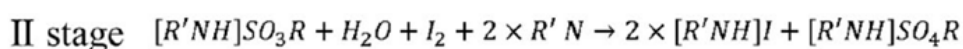
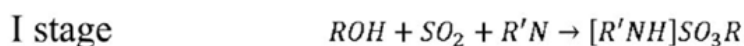


Figure 89 : réactions chimiques pour la méthode KFT.

La méthode KF coulométrique (*cKF*) diffère de la méthode volumétrique (*vKF*) par la manière dont l'iode est introduit dans le milieu réactionnel - l'iode nécessaire à la réaction est généré électrochimiquement dans la cellule de mesure à partir des ions iodure déjà présents dans le réactif.

Par rapport à la méthode *vKF*, la méthode *cKF* offre une meilleure exactitude dans la mesure de la quantité d'iode. Ceci est possible, car la quantité d'iode générée est proportionnelle aux charges électriques consommées par la loi de Faradays (équation 4). D'autre part, la vitesse maximale de génération d'iodure est limitée par le système et, par conséquent, elle ne convient pas à la détermination d'une teneur en eau élevée. Par conséquent, le *cKF* est adapté à la détermination de quantités infimes d'eau, de quelques ppm à quelques %.

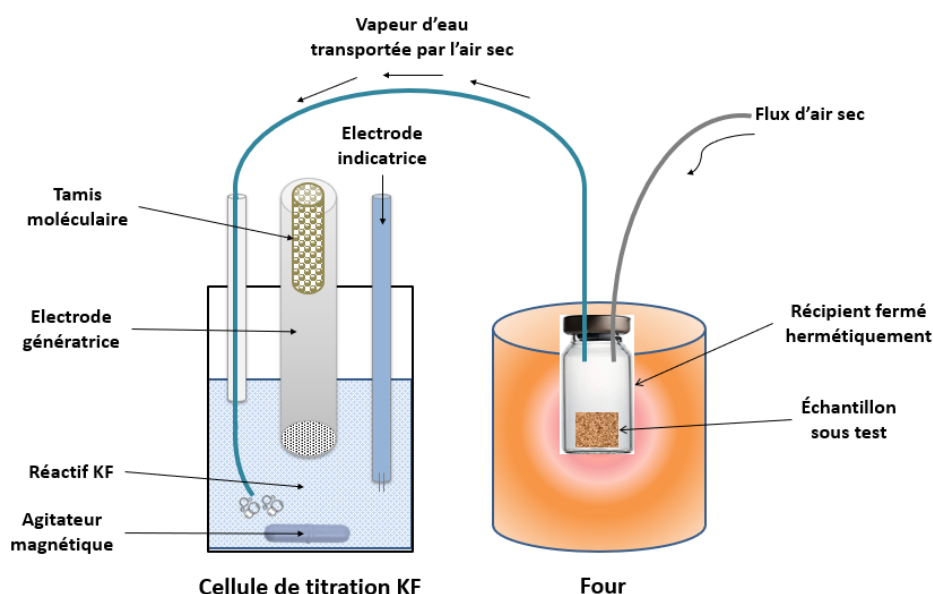


Figure 90 : Titration Karl Fischer coulométrique.

Dans sa configuration originale, la méthode KF manquait de fiabilité lors de la détermination du point final (*End Point - EP*). Celle-ci était basée sur l'excès d'iode, qui colore le milieu de titrage en jaune. Cependant, la détermination reproductible avec les modèles anciens de cette technique est difficile, car les échantillons peuvent affecter la couleur du milieu, la couleur ne change pas rapidement et elle dépend du solvant utilisé. Ce qui nécessite un analyste très expérimenté. Les instruments modernes utilisent des méthodes électrochimiques pour une détermination fiable et précise du point final, le plus souvent il s'agit de la technique volta métrique, car elle fournit des résultats plus précis [20].

La façon la plus courante d'introduire l'échantillon dans le KF est de l'injecter directement dans la cellule de mesure à l'aide d'une seringue. Cela nécessite de dissoudre l'échantillon solide, ce qui est coûteux en temps et en argent. Pour analyser les échantillons solides, des systèmes d'échantillonnage spécialisés ont été mis au point et sont disponibles dans le commerce. Ils fonctionnent en chauffant l'échantillon, puis en transportant la vapeur d'eau dégagée vers la cellule de titrage avec un flux de gaz porteur séché (Figure 90). Bien que cela rende le système global plus complexe, l'analyse des échantillons solides est beaucoup plus rapide.

Comme l'échantillon n'est pas introduit directement dans le milieu de titrage, cela évite tout type de réaction secondaire pouvant résulter du contact direct entre le titreur et l'échantillon analysé et pouvant conduire à des résultats erronés.

5.1.2.2. Configuration expérimentale

Le titreur coulométrique 899 KF Coulometer, fourni par *Metrohm AG (Suisse)* a été utilisé pour le titrage Karl Fischer. La résolution est spécifiée comme étant de 1 µg d'eau. Pour l'analyse des échantillons solides, le titreur a été combiné avec le 860 KF Thermoprep, fourni également par *Metrohm AG (Suisse)*, pour la préparation thermique des échantillons dans le titrage Karl Fischer. L'utilisation de ces deux instruments ensemble forme un système d'analyse idéal pour la détermination de l'humidité dans les échantillons qui contiennent des composants perturbateurs (impuretés, contaminants, sels, produits chimiques) ou dont l'humidité ne peut être déterminée que difficilement.

L'électrode génératrice utilisée était sans diaphragme. L'anolyte, HYDRANAL Coulomat AG Oil et le catholyte, HYDRANAL Coulomat CG, provenaient tous deux de *SigmaAldrich*.

L'instrument mesure le temps et le flux de courant nécessaires pour atteindre le point final du titrage (EP). Le produit temps × courant est directement proportionnel à la quantité d'iode générée et donc à la quantité d'eau analysée.

Afin de déterminer la fin de la réaction KF, c'est-à-dire le point final du titrage auquel toutes les molécules de H₂O ont été converties, une méthode de détection est requise. Avec notre système, le point final, EP, est déterminé en adoptant une méthode volta - métrique qui consiste à soumettre une électrode de platine double à un courant alternatif d'intensité constante. Ceci entraîne une différence de tension entre les fils de platine. Celle-ci tend à se réduire en présence de quantités infimes d'iode libre. Cette différence est utilisée pour déterminer le point final du titrage.



Figure 91 : photos des instruments utilisés pour réaliser des mesures cKFT : (gauche) Titreur coulométrique 899 KF Coulometer [85]. (droite) l'appareil 860 KF Thermoprep [86].

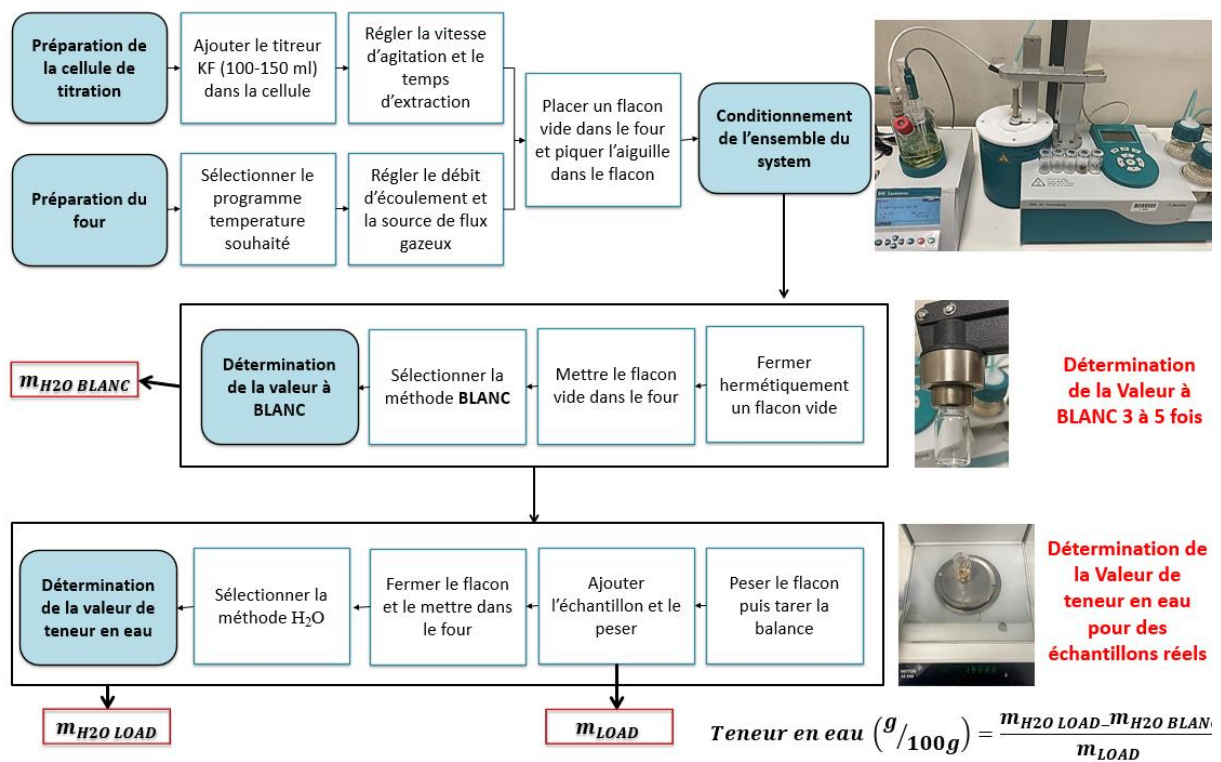


Figure 92 : processus expérimental de la détermination de teneur en eau avec la méthode cKFT.

Cette méthode requiert le conditionnement de l'ensemble du système de four et de la cellule de titrage avant d'effectuer une détermination de la teneur en eau. Cette opération consiste à s'assurer qu'avant toute utilisation, le système est exempt d'eau, ou à défaut la valeur de l'humidité résiduelle reste inférieure à un certain seuil. Pour ce faire, le four contenant un flacon, ou vial, vide fermé hermétiquement est mis en fonctionnement, à la température d'utilisation souhaitée, tandis que le gaz vecteur sec débite dans l'ensemble du système.

La préparation des vials, et leurs fermetures étanche au moyen des septum, contenant les échantillons se faisant à l'ambiance, il est nécessaire de se départir de l'influence de l'humidité de l'air ambiant et de l'humidité adsorbée sur les parois du vial, ceci est d'autant plus important lorsque qu'il s'agit de mesurer de très faibles teneurs en humidité. Pour ce faire, il faut donc effectuer de trois à cinq déterminations de la valeur à blanc avec des flacons fermés et vides. Le résultat correspondra à la quantité d'eau extraite du flacon d'échantillon.

Lors de l'analyse des échantillons, solides ou liquides, les vials vides sont initialement pesés, ensuite une masse de produit à analyser est introduite et déterminée, enfin les vials sont fermés hermétiquement avant d'être introduits dans le four. La valeur obtenue à l'issue de cette analyse doit être corrigée afin de prendre en compte la valeur à blanc déterminée précédemment. Afin d'éviter de consommer l'ensemble du réactif présent dans la cellule et de rester sur des temps d'analyse courts, la masse des échantillons à analyser, et donc la quantité d'eau à titrer doit rester relativement petite.

5.1.3. Analyse thermo-coulométrique par électrolyse de l'acide phosphorique en présence d'eau

5.1.3.1.Principe de la thermo coulométrie

La coulométrie est basée sur la mesure de la quantité d'électricité consommée ou produite, au cours d'une électrolyse par exemple, afin d'en déduire une quantité de matière souhaitant être évaluée. La détermination de l'eau par coulométrie a évolué en deux méthodes : le titrage coulométrique de Karl Fischer, présenté précédemment et les capteurs électrochimiques sélectifs vis-à-vis de la molécule d'eau.

Le réactif le plus couramment utilisé est extrêmement hygroscopique, il s'agit du P_2O_5 anhydre (Figure 93). Lors de l'électrolyse de l'acide, celui-ci est décomposé en hydrogène (H_2) et en oxygène (O_2). La quantité d'eau est proportionnelle à la quantité de charges électriques nécessaire à l'électrolyse et peut-être déterminée selon la loi de Faraday (équation (5)).

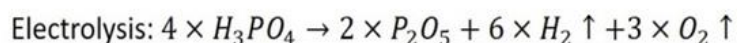
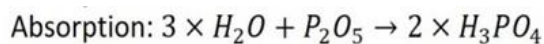


Figure 93 : les réactions chimiques produites avec la méthode d'électrolyse de l'acide phosphorique en présence d'eau.

Cet instrument, appelé parfois « thermocoulomètre », combine deux composants principaux qui sont le capteur électrochimique, qui permet l'électrolyse et le four qui permet l'évaporation de l'eau (figure 9). Comme dans le cas de la *cTKF*, le thermocoulomètre permet d'être sélectif vis-à-vis de la molécule d'eau. En outre le contrôle en température du four, au travers de la définition de profils de chauffage, permet de discerner les différents types des liaisons de l'eau dans la matrice solide. Il peut être considéré comme une méthode de mesure de référence quoiqu'il nécessite le recours à des matériaux de référence pour contrôler l'efficacité de la cellule électrochimique.

5.1.3.2. Appareillage et processus de mesure

L'appareil appelé *easyH2O* (*Berghof Products + Instruments GmbH, Eningen, Allemagne*), utilisé dans ce travail, a été créé en utilisant deux capteurs P_2O_5 pour mesurer la teneur en eau dans des échantillons solides. Le logiciel *Aqualys* (*Berghof Products + Instruments GmbH, Allemagne*) contrôle cet appareil et permet l'application de différents profils de température entre la température ambiante et 400 °C afin d'examiner l'évolution de l'eau dans l'échantillon en fonction de la température.

Avant de commencer l'analyse, les capteurs sont revêtus de P_2O_5 anhydre, qui est extrêmement hygroscopique. L'échantillon est placé ensuite dans le four et chauffé selon un programme de température prédéfini. Un flux de gaz sec traverse continuellement le four, transportant les composants qui se sont évaporés vers le capteur, les molécules d'eau réagissent avec le P_2O_5 afin de former du H_3PO_4 qui est ensuite électrolysé (Figure 94).

En définissant un courant seuil, correspondant à l'humidité résiduelle du système, l'instrument mesure le changement de courant au cours de l'analyse, il utilise également ce seuil pour établir le point final de mesure. Cette valeur est établie au cours du développement de la technique et est également influencée par l'état de l'instrument, par exemple : tamis moléculaires partiellement épuisés pour sécher le gaz porteur, résultat d'un courant de fond plus élevé, nécessitant une valeur plus élevée pour le seuil. En raison de la possibilité de dérive due au vieillissement du capteur, à la consommation du P_2O_5 et à la saturation du tamis moléculaire dans la colonne de séchage, le fabricant recommande une vérification quotidienne de l'état du système.

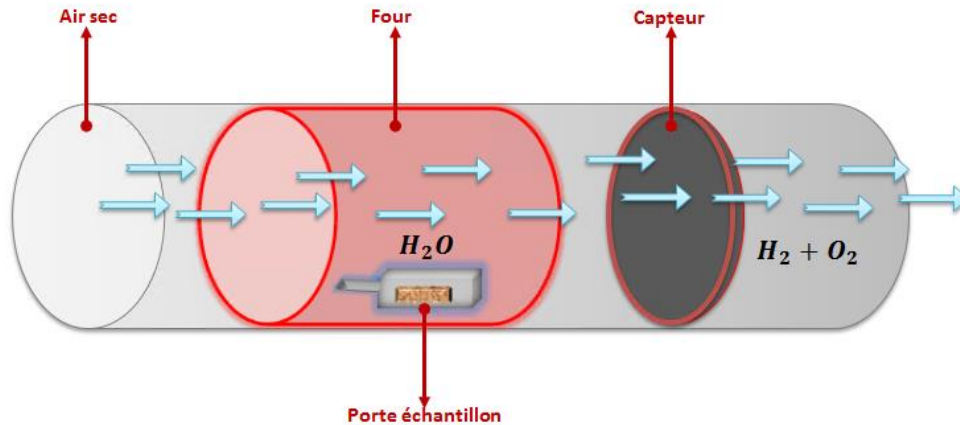


Figure 94 : principe de mesure avec l'analyse coulométrique.

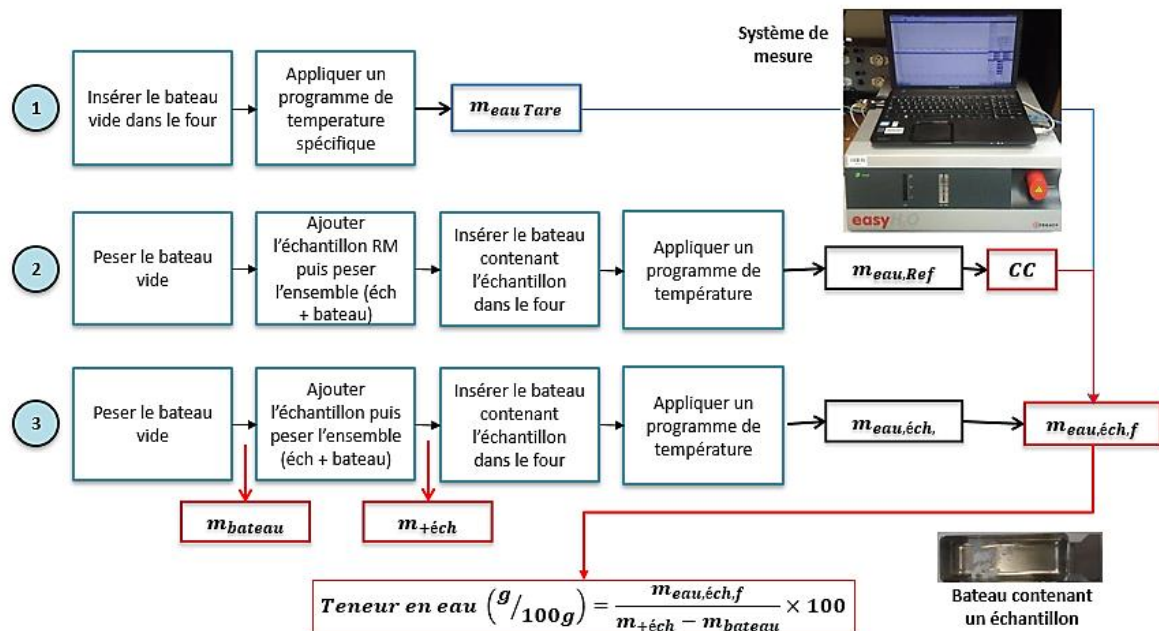


Figure 95 : processus expérimental de la détermination de teneur en eau avec l'instrument easyH2O.

Les mesures sont réalisées avec des portes échantillons sous forme de petites coupelles en inox, désignée “boat [sic]” par le fabricant. La mesure de la teneur en eau avec l'appareil *easyH2O* a été conduite en trois étapes. (Figure 95) :

- 1- Mesure de la tare : la première étape correspond à la mesure de la tare ($m_{eau,tare}$ en μg), afin de corriger les influences externes (humidité de l'air, manipulation de l'échantillon) et internes (teneur en eau du gaz porteur, décalages électroniques).
- 2- Mesure des étalons – vérification de la cellule de mesure au moyen d'un matériau de référence certifié (CRM), est automatiquement utilisée pour les analyses d'échantillons et pour toutes les analyses suivantes jusqu'à ce qu'une nouvelle

vérification soit enregistrée. La constante de cellule CC , calculée à cette étape, représente la valeur caractéristique la plus importante dans cette étape. Sur la base de cette valeur, il est possible d'évaluer l'état général du système.

$$CC = \frac{m_{eau,reference}}{m_{eau,mesurée}} \quad (84)$$

Avec $m_{eau,reference}$ (μg) correspond à la valeur de la masse d'eau donnée par le certificat d'étalonnage. $m_{eau,mesurée}$ (μg) est la masse d'eau, du même échantillon, mesurée avec l'instrument. Le facteur de cellule CC doit être entre 0,8 et 1,3, ces valeurs ont été fixées par le fournisseur.

- 3- Mesure de l'échantillon : l'échantillon y est pesé avant d'insérer le bateau dans le four. La taille de l'échantillon est optimisée, en tenant compte des performances de la balance d'analyse. Ensuite, l'analyse est lancée en appliquant le programme de température.

$$m_{eau,éch,f} = CC \times (m_{eau,éch,i} - m_{eau,tare}) \quad (85)$$

Avec $m_{eau,éch,f}$ est la masse d'eau corrigée dans l'échantillon après la soustraction de la masse d'eau résiduelle ($m_{eau,tare}$) en μg . et $m_{eau,éch,i}$ est la masse d'eau dans l'échantillon avant la soustraction de tare en μg .

5.2. Étude expérimentale des techniques chimiques utilisées : *cKFT* et l'électrolyse de l'acide phosphorique

Préalablement à l'étude sur des matériaux réels issus de bois, dans cette partie, nous étudierons des matériaux de référence ayant une humidité connue et stable.

5.2.1. Matériaux de référence

Dans ce travail, quatre matériaux de référence différents ont été étudiés : deux échantillons avec des teneurs en eau différentes ont été utilisés pour établir les courbes d'étalonnage. Le premier était un matériau de référence produit par *Merck KGaA water standard oven 1 %* (ci-après RM1%). Le deuxième échantillon était un matériau de référence certifié (ci-après RM5,55%), fabriqué par *Honeywell water standard KF-oven 220 °C-230 °C*.

Les deux autres matériaux de référence étudiés étaient l'Alpha-D-Lactose (ci-après ADL) avec la formule chimique $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ (numéro du CAS : 5989-81-1) et l'Oxalate de Calcium monohydrate de formule chimique $C_aH_2O_4 \cdot H_2O$ (numéro CAS est 5794-28-5). Tous les deux proviennent du même fabricant qui est « *ACROS Organics* ». Ses

valeurs de référence ont été calculées à partir de la formule de ses formules moléculaires. Les incertitudes correspondantes sont estimées à partir des résultats d'un cycle de mesures comparatives interlaboratoires organisé dans le cadre du projet *METefnet* pour le même échantillon [87]. Le tableau ci-dessous représente la valeur de la teneur en eau avec l'incertitude associée, pour chaque matériau de référence.

Tableau 21 : valeurs de teneur en eau des matériaux de référence avec les incertitudes associées.

| Matériau de référence | Teneur en eau | | |
|-----------------------------|-------------------------|-----|-----------------|
| | Valeur estimée (g/100g) | k | $u(k)$ (g/100g) |
| Water standard RM1 % | 0,99 | 2 | 0,03 |
| Water standard RM5,55 % | 5,55 | 2,8 | 0,05 |
| Alpha-D-lactose monohydrate | 4,99 | 2 | 0,17 |
| Calcium oxalate monohydrate | 12,33 | 2 | - |

5.2.2. Validation des paramètres du système de mesure cKFT

Bien que la méthode chimique cKFT soit considérée dans la littérature comme une méthode sélective vis-à-vis de la mesure de la teneur en eau, une étape de validation de cette méthode à l'aide des équipements mis en place au *LNE-CETIAT*, était nécessaire pour contrôler sa mise en œuvre au sein du laboratoire.

La référence au guide ICH Q2 [88] concerne les procédures à suivre pour la validation de méthodes d'analyse et précise les principaux critères à considérer pour valider une méthode analytique à savoir : la spécificité (ou sélectivité), la fidélité (Répétabilité et Reproductibilité), la justesse, la linéarité, la sensibilité (Limite de Détection (LOD) et la Limite de Quantification (LOQ)), la robustesse et l'incertitude de mesure.

5.2.2.1. Introduction

Afin de mieux comprendre le travail réalisé dans cette partie, la définition de termes suivants était nécessaire :

- La spécificité : la sélectivité d'une procédure analytique est sa capacité à établir de manière univoque l'existence de la substance à analyser en présence d'autres composants potentiellement présents.
- La fidélité : la fidélité exprime l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion, coefficient de variation) entre une série de mesures provenant de multiples prises

d'un même échantillon homogène (résultats d'essais indépendants) dans des conditions prescrites.

- La linéarité : la linéarité est la capacité d'une méthode à produire des résultats qui sont proportionnels aux concentrations réelles d'un analyte dans un échantillon. Cela signifie que les résultats obtenus sont proportionnels à la concentration d'un analyte mesurée.
- La robustesse : la robustesse d'une méthode analytique est la capacité d'une méthode à fournir des résultats cohérents et fiables, même en présence d'une variabilité des conditions d'analyse ou des matériaux d'analyse. Elle est mesurée par la sensibilité et la reproductibilité des résultats qu'elle génère.

5.2.2.2. Validation de la méthode cKFT

a. Étude de la linéarité

La linéarité de la méthode cKFT a été évaluée en quatre niveaux de masse d'eau connus en utilisant les deux matériaux de référence certifiés : le RM1 % et le RM5,55 %. Les résultats de l'étude de linéarité sont illustrés dans la Figure 96.

Avec un coefficient de corrélation linéaire (R^2) de 0,9999, la courbe établie démontre que la quantité d'eau détectée par le système est proportionnelle à la quantité de référence. Cela montre que la méthode est bien linéaire.

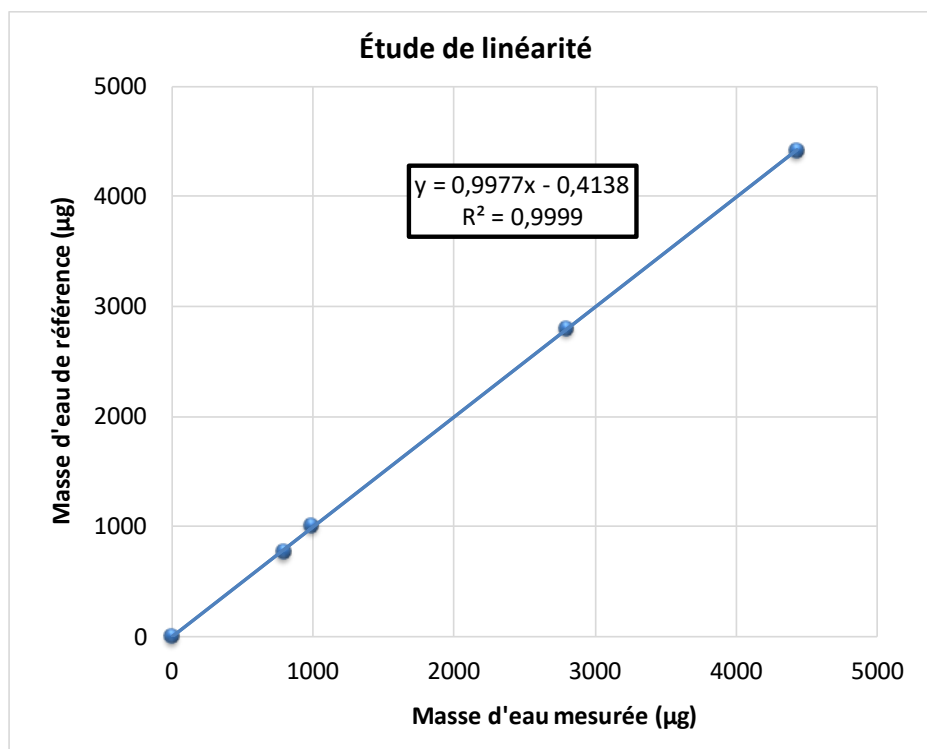


Figure 96 : étude de la linéarité de la méthode cKFT.

b. Étude de la fidélité

i. Répétabilité

La répétabilité de la méthode a été évaluée par une série de mesures (n=6) du RM5,55 %. Les conditions de répétabilité ont été respectées c.-à-d. les mesures ont été réalisées par un même opérateur, avec le même système de mesure et pendant une seule journée de mesures. À l'issue de ces mesures, le coefficient de variation relative (%RSD) a été calculé.

Tableau 22 : résultats de la répétabilité réalisée avec le RM5,55 %.

| Nb. | m_{ech} (g) | Masse d'eau mesurée (μg) |
|----------------------|---------------|---------------------------------------|
| 1 | 0,0504 | 2802,37 |
| 2 | 0,0507 | 2824,97 |
| 3 | 0,0499 | 2782,57 |
| 4 | 0,0507 | 2810,27 |
| 5 | 0,0502 | 2790,17 |
| 6 | 0,0498 | 2726,67 |
| Moyenne | | 2789,5 |
| S_{pooled} | | 34,21 |
| S_{pooled} relatif | | 1,23% |

ii. Reproductibilité

La reproductibilité a été déterminée en faisant deux séries de mesures RM5,55% (n=12), chacune effectuée par un opérateur et en espaçant les dates de mesure entre chaque opérateur. À l'issue de ces mesures, la variance globale appelée S_{pooled} a été calculée (Tableau 23).

Tableau 23 : résultats de la reproductibilité expérimentale réalisée avec le RM5,55 %.

| Nb. | m_{ech} (g) | Opérateur 1 | | Opérateur 2 | |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| | | m_{ech} (g) | Masse d'eau mesurée (μg) | m_{ech} (g) | Masse d'eau mesurée (μg) |
| 1 | 0,0504 | 0,0501 | 2802,37 | 0,0501 | 2780,8 |
| 2 | 0,0507 | 0,0498 | 2824,97 | 0,0498 | 2698,4 |
| 3 | 0,0499 | 0,0507 | 2782,57 | 0,0507 | 2831,4 |
| 4 | 0,0507 | 0,0499 | 2810,27 | 0,0499 | 2738,1 |
| 5 | 0,0502 | 0,0503 | 2790,17 | 0,0503 | 2750,1 |
| 6 | 0,0498 | 0,0503 | 2726,67 | 0,0503 | 2725,9 |
| Moyenne | | | 2789,5 | | 2754,12 |
| S_{pooled} | | | 34,21 | | 46,6 |
| S_{pooled} relatif | | | 1,23% | | 1,69% |
| Moyenne = 2771,81 μg | | | | | |
| S_{pooled} = 40,88 μg | | | | | |
| S_{pooled} relatif = 1,47 % | | | | | |

L'écart-type relatif calculé à partir de 6 répétitions du même matériau dans le cadre de l'étude de la répétabilité ainsi que le S_{pooled} calculé à partir des résultats de deux opérateurs ne dépasse pas 3% (critère fixé par le laboratoire d'hygrométrie au CETIAT). Donc nous pouvons conclure que la méthode cKF est fidèle.

c. Étude de la robustesse

Les paramètres qui ont été modifiés lors de la détermination de la teneur en eau dans le matériau de référence sont les suivants :

- L'anolyte pour cKF HYDRANAL™,
- Le volume de l'anolyte pour cKF HYDRANAL™,
- La vitesse de l'agitation, deux vitesses ont été testées 8 et 12 correspondent respectivement à 1000 et 1500 tr/min.

L'écart-type trouvé sur 6 mesures est inférieur à la limite fixée (3 %), nous pouvons donc en déduire que la méthode cKF est robuste.

Tableau 24 : étude de la robustesse de la méthode cKFT.

| Parameters | Masse d'échantillon(g) | Masse d'eau de référence (µg) | Masse d'eau mesurée (µg) |
|------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Titrant 1 | 0,0801 | 4445,55 | 4445,88 |
| Titrant 2 | 0,0801 | 4445,55 | 4420,8 |
| Volume 1 :100 ml | 0,0801 | 4445,55 | 4387,18 |
| Volume 2:150 ml | 0,0796 | 4417,8 | 4420,08 |
| Vitesse d'agitation 8 | 0,0802 | 4451,1 | 4388,58 |
| Vitesse d'agitation 12 | 0,08 | 4440 | 4484,28 |
| | Moyenne (n=6) | | 4424,47 |
| | Ecart type | | 36,73 |
| | Ecart type relatif | | 0,83% |

Avec les tests réalisés ci-avants, nous avons montré que la méthode utilisée au CETIAT est bien linéaire, fidèle et robuste. Les autres critères ont été étudiés dans la suite de ce travail.

5.2.3. Méthode de l'électrolyse de la vapeur d'eau

5.2.3.1. Validation de la qualité des mesures avec le système de mesure de l'électrolyse de la vapeur d'eau

Le système easyH₂O, utilisé au *CETIAT*, a été validé pour la première fois en 2017 [89]. Les études achevées à ce sujet montrent que la sensibilité du capteur change avec le temps, ce qui entraînerait une erreur systématique dans les mesures. La surface du capteur est régénérée en la nettoyant avec un solvant, puis en la recouvrant d'une solution d'acide phosphorique et de l'acétone afin de former le P₂O₅.

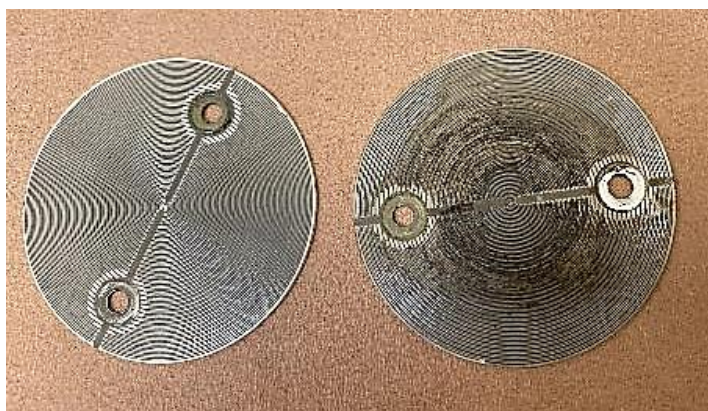


Figure 97 : (gauche) capteur en P₂O₅ propre. (droite) capteur en P₂O₅ recouvert d'une couche de composés organiques volatiles résiduels évaporés des échantillons pendant l'analyse.

Cette opération n'est entreprise que lorsque le coefficient de cellule est en dehors des limites données par le fabricant (entre 0,8 et 1,3). Une fois le facteur de cellule *CC* mesuré, il est appliqué comme facteur de correction pour toutes les mesures suivantes. Les résultats montrent également que la mesure d'une masse d'eau supérieure à 200 µg, valeur optimale définie par le fabricant, n'a pas d'effet négatif sur les performances de l'instrument, mais elle nécessite une régénération plus régulière des capteurs et du tamis moléculaire lors de campagnes d'essai de matériaux relativement humides.

Dans ce travail, nous nous basons sur les anciens travaux réalisés au *LNE-CETIAT* dans un but de développer et améliorer la méthode de mesure ainsi que le bilan d'incertitude associé.

Les mesures de la masse d'eau résiduelle du système de mesure, c'est-à-dire la tare, montrent que cette masse présente une variation importante non seulement au cours d'une campagne de mesure de deux mois, mais aussi pour des mesures effectuées le même jour (Figure 98). Cette masse peut varier d'environ 40 µg en quelques heures. Les résultats des mesures peuvent alors être affectés par ce changement.

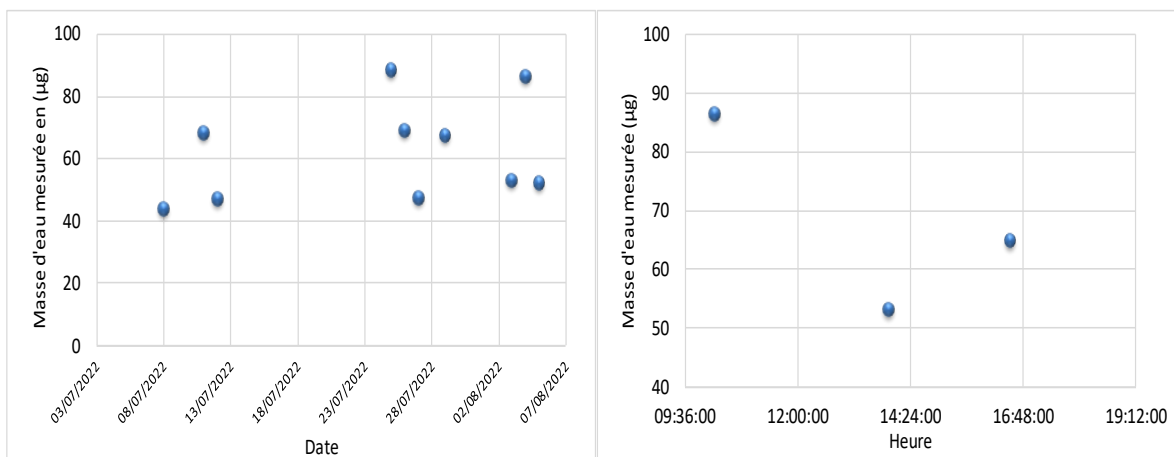


Figure 98 : étude de la masse d'eau résiduelle mesurée (gauche) pendant deux mois. (droite) pendant la même journée.

Afin de minimiser l'erreur systématique qui peut être induite par la variation de la tare, nous avons établi des critères à respecter avant de commencer la mesure des échantillons. Tout d'abord, avant de mesurer la tare, il est nécessaire d'attendre que le courant soit stable et inférieur à 2 mA pour la cellule électrochimique. Ensuite, sur la base des tests réalisés, nous avons observé expérimentalement que les résultats présentent une meilleure exactitude lorsque la valeur de tare est inférieure à 70 µg. Donc, nous avons fixé cette valeur comme critère à prendre en compte pendant l'analyse. En outre, pour obtenir des résultats fiables, il est préférable de réaliser de petites séries de mesures avec 3 à 4 échantillons.

En respectant les critères fixés, nous avons réalisé des mesures avec deux matériaux de référence qui sont l'Alpha-D-Lactose (ADL) et le Calcium Oxalate monohydrate (CaOX).

Les résultats de cette expérience sont présentés ci-dessous dans le tableau 24. A partir de ces mesures qui ont été effectuées sur trois jours distincts (une série de mesures de 3 échantillons pour le même matériau chaque jour).

Une autre façon de quantifier la justesse peut se baser sur le calcul du taux de recouvrement, il est défini comme suit :

$$\text{Taux de recouvrement (\%)} = \frac{\text{teneur en eau mesurée}}{\text{teneur en eau de référence}} \times 100 \quad (86)$$

Tableau 25 : résultats de la validation des mesures avec des échantillons solides étudiés.

| Matériau | Teneur en eau mesurée (g/100g) | Ecart type (g/100g) | Teneur en eau de référence (g/100g) | Taux de recouvrement |
|----------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------|
| ADL | 5 | 0,058 | 4,99 | 100,09% |
| CaOX | 12,49 | 0,504 | 12,33 | 101,34% |

La Figure 99 montre les résultats de cette expérience, il est évident qu'il existe une très forte corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs de référence. Ceci est également démontré par l'écart faible entre les résultats.

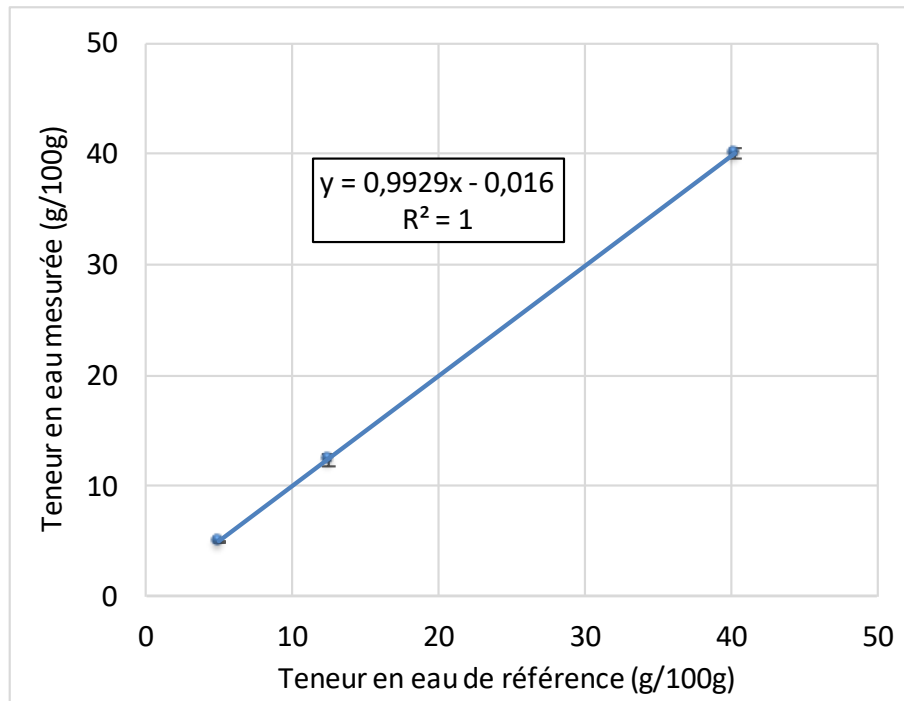


Figure 99 : corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs de référence dans le cas du RM 5,55% (2 × Écart type).

Pour tous les échantillons étudiés, la différence entre la valeur observée et la valeur de référence se situe dans l'intervalle de confiance de 95 % (2 × l'écart-type). Il est également évident que lorsque la teneur en eau de l'échantillon augmente, l'écart des résultats s'élargit. Cela peut être dû en partie à la durée de l'analyse du matériau, qui, lorsqu'elle augmente, augmente également le risque de la dérive de paramètres tels que la tare du système. Pour l'ADL, il n'était que de 20 minutes, comparé au temps d'analyse de CaOX de 24 minutes (l'écart-type relatif le plus élevé était 2,0 % pour le CaOX). Une raison possible de cette variabilité est l'homogénéité de l'échantillon, le CaOX était sous la forme d'une poudre grossière et sa pureté de 98,5 % qui est la plus faible entre les trois matériaux testés. La présence d'impuretés pourrait également expliquer que la teneur en eau mesurée soit légèrement plus élevée pour cet échantillon. Un avantage de l'analyse thermo-coulométrique est qu'il nous permet de déterminer les différents types de liaison de l'eau avec la matrice solide de l'échantillon étudié. Les résultats de l'analyse thermo-coulométrique de l'ADL sont présentés dans la Figure 100.

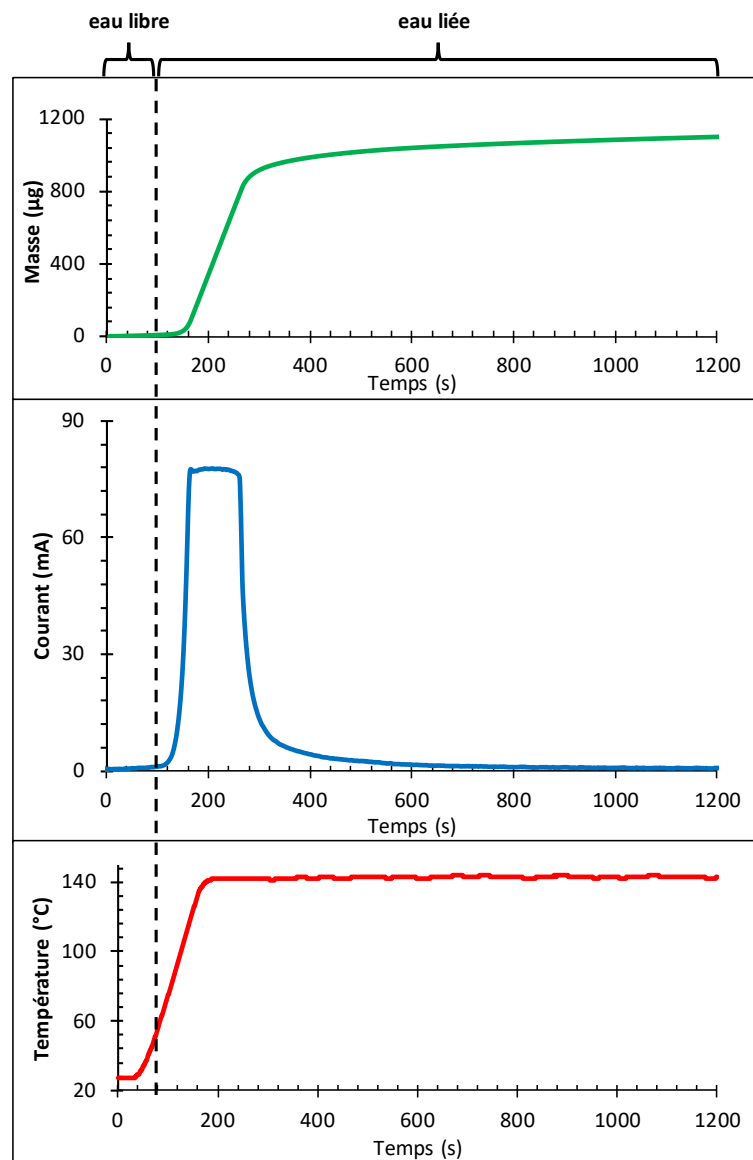


Figure 100 : analyse thermo coulométrique de l'ADL : évolution de l'eau en fonction de la température.

Ces résultats montrent que l'ADL contient une teneur en eau de l'ordre de 5% de sa masse humide. Cette valeur est cohérente avec les valeurs mesurées par de nombreux membres du projet METefnet utilisant différentes techniques de mesure, telles que la cTKF et la thermogravimétrie. D'après la Figure100, l'eau libre dans la matrice solide s'est libérée au voisinage de la température ambiante qui est 25 °C.

Le deuxième matériau de référence solide étudié, dans le cadre de la validation du système easyH2O, est l'oxalate de calcium monohydrate CaOX, dont l'humidité est d'environ 13 g/100g) avec une pureté de 98 %. Les résultats (Figure 101) montrent que de l'eau libre est libérée à 50 °C. En revanche, un second pic est détecté à partir de 105 °C. Il met en évidence de l'eau fortement liée à la matrice solide.

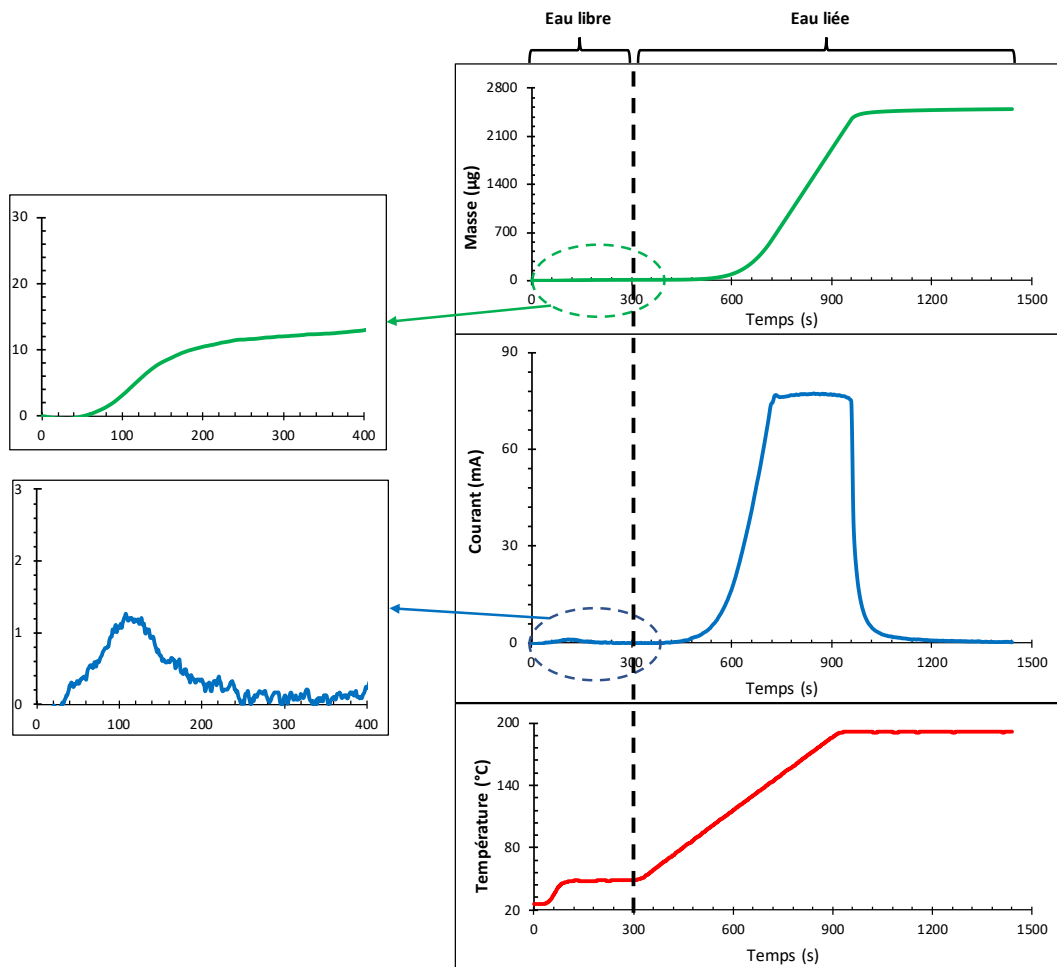


Figure 101 : Analyse thermo coulométrique de CaOX : évolution de l'eau en fonction de la température.

5.2.3.2. Méthodes de vérification de la cellule électrochimique

L'instrument easyH₂O détermine la teneur en eau en faisant l'intégration du courant d'électrolyse au cours du temps de l'analyse. Compte tenu des mécanismes réactionnels et de l'utilisation de la loi de *Faraday* pour établir la valeur du mesurande, il ne devrait pas y avoir besoin d'étalonner cet instrument. Néanmoins, comme cela a été démontré précédemment, le recours à des matériaux de référence permet de s'assurer du bon fonctionnement de la cellule électrochimique et apporte une traçabilité des résultats obtenus [90] [91] [92].

Il existe deux méthodes de vérification du système : celle en un seul point, qui consiste à mesurer quotidiennement la masse d'eau dans un échantillon de référence, puis à calculer le facteur de cellule *CC*, qui sera utilisé pour les mesures faites avec le thermocoulomètre. La méthode en un seul point s'est toutefois avérée moins fiable que la méthode en plusieurs points. Cette dernière consiste à mesurer des échantillons de matériaux de référence de teneurs différentes, puis à tracer une courbe à l'issue.

Etant donné que les résultats et les incertitudes associées dépendront de la méthode utilisée, c'est-à-dire du facteur de cellule déterminé, il a été décidé, comme alternative, d'étudier la pertinence de l'étalonnage en utilisant deux matériaux de référence certifiés (CRM) avec des niveaux de teneur en eau différents. Pour la méthode multipoints, les mesures ont été réparties au cours de la journée de mesure dans un ordre aléatoire. Les deux CRM utilisés sont les deux standards *RM 1 %* et *RM 5,55 %* (Figure 102).

| Nr. | RM | masse d'échantillon (g) | masse d'eau de référence (ug) | masse d'eau mesurée (ug) |
|-----|---------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 0 | Tare | 0 | 0 | 0 |
| 1 | RM1% | 0,0105 | 103,95 | 89,639 |
| 2 | RM5,55% | 0,0199 | 1104,45 | 1104,81 |
| 3 | RM1% | 0,02 | 198 | 188,076 |
| 4 | RM5,55% | 0,01 | 555 | 558,153 |

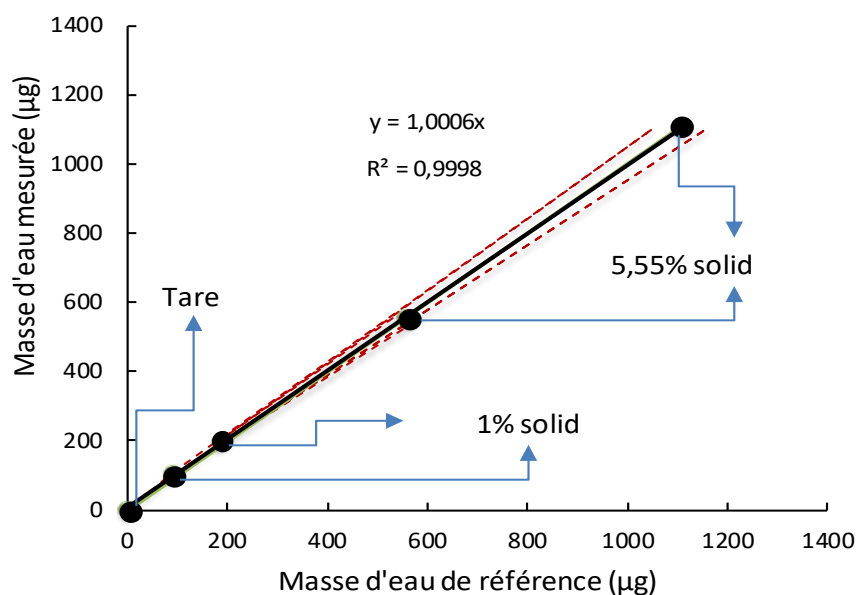


Figure 102 : (a) les valeurs de masse d'eau de référence et les valeurs mesurées utilisées pour construire la courbe d'étalonnage. (b) Courbe d'étalonnage et sa plage d'incertitude calculée à partir de plusieurs points d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage a été construite séparément pour chaque jour de mesure, en regroupant toutes les mesures de *CC* et de tare réalisées dans un jour, les mesures avec des quantités variables de matériaux de référence ont été réparties aléatoirement tout au long de la séquence de mesure. La courbe d'étalonnage a été construite en utilisant la quantité d'eau mesurée dans un échantillon sur l'axe des X et la quantité d'eau de référence dans l'échantillon (dérivée de la masse d'échantillon et de la teneur en eau de référence) sur l'axe des Y.

Dans la Figure 103, une comparaison entre les résultats obtenus avec les deux méthodes d'étalonnage sur 9 jours différents a été réalisée. Les deux méthodes d'étalonnage ont donné des résultats similaires, sauf pour le premier jour de mesure.

Bien que les différences entre les deux méthodes d'étalonnage soient très faibles, il est important de noter ici que l'étalonnage multipoints a utilisé l'interpolation plutôt que par extrapolation - cette dernière étant discutable du point de vue de sa fiabilité - entre les points d'étalonnage pour calculer la teneur en eau des échantillons. Cela devrait intrinsèquement augmenter l'exactitude de cette approche. De plus, l'inclusion de plusieurs points d'étalonnage (avec une teneur en eau variable) garantirait que les mesures soient plus représentatives du panel d'échantillons pouvant être analysés - le temps d'analyse dépend fortement de la quantité d'eau dans l'échantillon.

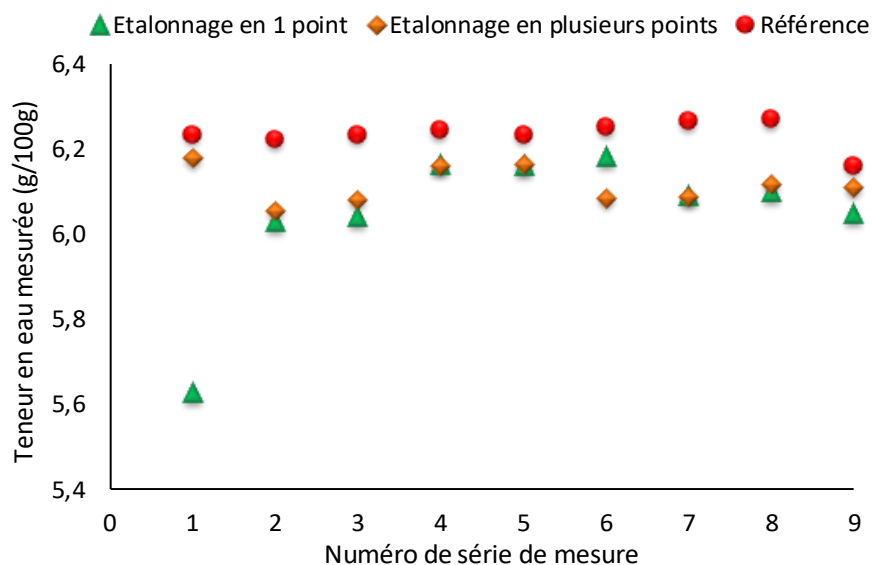


Figure 103 : résultats pour différentes méthodes d'étalonnage - étalonnage en un seul point et en plusieurs points pour des échantillons de granulés de bois.

À l'exception du premier jour de mesure, les deux techniques d'étalonnage ont produit des résultats proches. Bien que les différences entre les deux méthodes soient très faibles, il est important de noter ici que la méthode multipoint a utilisé l'interpolation plutôt que l'extrapolation entre les points de référence pour calculer la teneur en eau des échantillons. D'une part, cela devrait intrinsèquement augmenter la précision de cette approche. D'autre part, l'inclusion de plusieurs points d'étalonnage (avec une teneur en eau variable) garantirait que les mesures d'étalonnage sont plus représentatives de l'échantillon - le temps d'analyse dépend fortement de la quantité d'eau dans l'échantillon.

5.3. Estimation d'incertitudes

Dans cette section, nous décrivons tous les bilans d'incertitudes établis pour les trois méthodes primaires utilisées, dans le cadre de cette thèse. Les méthodes de mesure

secondaires sont étalonnées à l'aide de ces résultats de l'analyse des méthodes primaires.

Pour les méthodes cKFT et LoD il n'existait pas des bilans d'incertitudes préétablis car ces méthodes n'avaient pas pu être pleinement implémenter dans le laboratoire. En ce qui concerne la méthode, un bilan d'incertitude selon l'approche Kragten était prêt à être utilisé, mais un autre bilan d'incertitudes selon l'approche GUM a été réalisé pour les besoins des comparaisons inter et intra laboratoires. En outre, une amélioration de l'incertitude associée à la masse d'échantillon (la source d'erreurs la plus importante) était nécessaire.

5.3.1. Méthode classique LoD

5.3.1.1. Analyse des causes d'erreurs

Les paramètres d'influence sur les pesées effectuées sont listés dans la figure ci-dessous et classés selon l'outil "5M".

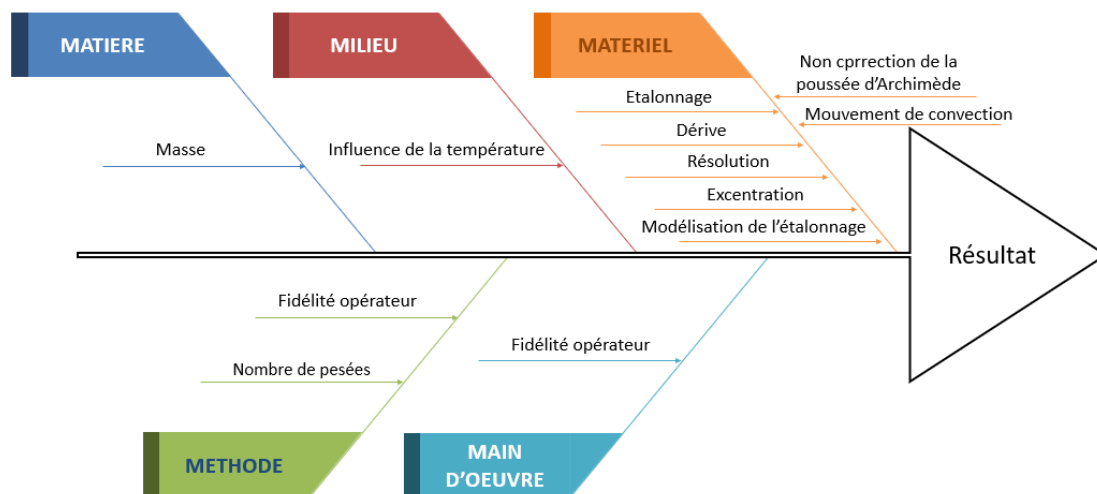


Figure 104 : diagramme d'ISHIKAWA – analyse des causes d'erreur – méthode LoD.

La température de l'échantillon n'entre pas dans les calculs de la teneur en eau, mais elle est tout de même mesurée pour suivre les gradients de température et contrôler la température de l'échantillon, afin de s'assurer qu'elle ne soit pas surchauffée, car cela pourrait entraîner la création d'eau à partir du matériau de l'échantillon en dégradant la matière organique.

5.3.1.2. Modélisation du processus de mesure

La teneur en humidité notée, M_{ar} , de la prise d'essai, est donnée par la formule suivante :

$$M_{ar} = \frac{m_b - m_a}{m_b} * 100 \quad (87)$$

Où m_b est la masse du récipient plus l'échantillon humide (avant séchage) et m_a est la masse du récipient plus l'échantillon sec (après séchage).

On suppose que le modèle est sans corrélation et s'écrit comme suit :

$$m_{corrigée} = \bar{m} + \sum_i C_i \quad (88)$$

D'où ;

$$m_{corrigée} = \bar{m} + C_{Et} + C_{Dérive} + C_{Résol} + C_{ModEt} + C_{ncpa} + C_{Temp} + C_{Ex} \quad (89)$$

Les données servant au calcul de la correction environnementale, c'est-à-dire le coefficient de température et l'étendue de température sur site, ainsi que l'équation pour la modélisation de l'étalonnage, proviennent directement du certificat d'étalonnage

Tableau 26 : bilan des corrections.

| Correction | Valeur numérique | Unité |
|--|---|-------|
| Etalonnage | 0 | g |
| Dérive | 0 | g |
| Résolution | 0 | g |
| Modélisation étalonnage | $m \times 1,000000157 - 0,7176 \cdot 10^{-5}$ | g |
| Non correction de la poussée d'Archimède | 0 | g |
| Température | $3 \cdot 10^{-6} \times 4$ | g |
| Excentration | 0 | g |

5.3.1.3. Calcul d'incertitudes : Approche GUM

Le modèle d'incertitude de la masse établi est le suivant :

$$u_m^2 = s^2 + u_{ET}^2 + u_{Dérive}^2 + u_{Résol}^2 + u_{ModEt}^2 + u_{Temp}^2 + u_{Ex}^2 + u_{ncpa}^2 \quad (90)$$

On suppose que les différents paramètres sont indépendants et non corrélés et on applique la loi de composition des variances au modèle préétabli (équation 85), on obtient l'expression de l'incertitude associée à la teneur en humidité dans l'équation suivante :

$$u(M_{ar}) = \sqrt{\left(\frac{\partial M_{ar}}{\partial m_b}\right)^2 \times u^2(m_b) + \left(\frac{\partial M_{ar}}{\partial m_c}\right)^2 \times u^2(m_c)} \quad (91)$$

Notant que dans le cas d'estimation d'incertitude liée à la masse de l'échantillon après le séchage, il faut prendre en compte l'influence du mouvement de convection sur la masse, l'équation (91) s'écrit dans ce cas comme suit :

$$u_m^2 = s^2 + u_{ET}^2 + u_{Dérive}^2 + u_{Résol}^2 + u_{ModEt}^2 + u_{Temp}^2 + u_{Ex}^2 + u_{ncpa}^2 + u_{Mvt\ convection}^2 \quad (92)$$

Les dérivées partielles de la teneur en eau M_{ar} par rapport aux différentes grandeurs, données dans les équations (90) et (91), sont des coefficients de sensibilité.

$$\left(\frac{\partial M_{ar}}{\partial m_b}\right)^2 = \left(\frac{100 \cdot m_c}{m_b^2}\right)^2 \quad (93)$$

$$\left(\frac{\partial M_{ar}}{\partial m_b}\right)^2 = \left(\frac{-100}{m_b}\right)^2 \quad (94)$$

Le Tableau 27 regroupe l'ensemble des composantes d'incertitude et les incertitudes-types relatives à la masse.

Tableau 27 : paramètres du modèle d'incertitude de la masse.

| Composante | Type de propagation | Incertitude type | Unité |
|--|---------------------|------------------|-------|
| Mesures expérimentales | Écart type exp. | * | g |
| Etalonnage | Loi Normale | 3,56E-04 | g |
| Dérive | Rectangulaire | 5,77E-05 | g |
| Résolution | Rectangulaire | 2,89E-05 | g |
| Modélisation étalonnage | Rectangulaire | 8,12E-05 | g |
| Non correction de la poussée d'Archimède | Écart type exp. | * | g |
| Environnement | Rectangulaire | 6,93E-06 | g |
| Excentration | Triangulaire | 8,16E-05 | g |
| Répétabilité | Écart type exp. | 7,00E-05 | g |

* : la valeur de l'incertitude type en appliquant la distribution d'écart type expérimental dépend de la masse d'échantillon analysée.

Après l'estimation d'incertitude type associée à chaque composante d'influence sur la masse (Tableau 27), le calcul de l'incertitude composée a été déterminée. Le Tableau 28

montre le résultat de la teneur en humidité avec l'incertitude associée ($k=2$) d'un échantillon de granulés de bois, avec une masse d'environ 20 mg.

Tableau 28 : résultat d'une mesure LoD de la teneur en humidité avec l'incertitude associée ($k=2$) d'un échantillon de granulés de bois, avec une masse d'environ 20 mg

| Composante | Résultat | Unité | Incertitude élargie ($k=2$) | Unité | Incertitude type | coefficient de sensibilité | $(\partial y / \partial x_i)^2 \cdot u^2(x_i)$ |
|------------------------|----------|-------|-------------------------------|-------|------------------|----------------------------|--|
| Masse humide (m_b) | 56,8350 | g | 0,0171 | g | 0,0085 | 4,6753 | 0,00159204 |
| Masse sec (m_c) | 55,6205 | g | 0,0491 | g | 0,0246 | -4,9760 | 0,01493343 |
| Masse récipient | 36,7387 | g | 0,0110 | g | 0,0055 | 0,3007 | 0,00000276 |
| Résultat $M_{ar} =$ | | | 6,04 | | g/100 g | | |
| $U_{k=2} =$ | | | 0,26 | | g/100 g | | |

5.3.2. Méthode chimique cKFT

Les principales composantes de l'incertitude sont

- La masse de l'échantillon :
 - L'échelle : étalonnage, dérive, résolution, modélisation de l'étalonnage, répétabilité, excentration et environnement,
 - Mesures : mesures expérimentales ;
 - Récipient : poussée d'Archimède ;
- Détermination de la tare ;
- Mesure de la teneur en eau
 - Répétabilité, reproductibilité, biais.

5.3.2.1. Modélisation du processus de mesure

La teneur en eau mesurée par le système *899 Coulometer* avec électrode génératrice sans diaphragme et *860 KF Thermoprep* est donnée par l'équation suivante :

$$C_{water} \left(\frac{g}{100g} \right) = \frac{E_P - CV_0}{C_{00}} \times 10^{-4} \quad (95)$$

Avec E_P (μg) est la masse d'eau mesurée par le système, CV_0 (μg) est la valeur à blanc (moyenne de 3 mesures à blanc) et C_{00} (g) est la masse d'échantillon à analyser.

5.3.2.2. Calcul d'incertitudes : Approche GUM

Les composantes d'incertitude attribuées à l'estimation de l'incertitude type associée à la teneur en eau mesurée avec la méthode cKFT sont présentées dans cette partie.

On suppose que les différents paramètres sont indépendants et non corrélés et on applique la loi de composition des variances au modèle préétabli, on obtient :

$$u(C_{water}) = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{water}}{\partial E_P}\right)^2 \times u^2(E_P) + \left(\frac{\partial C_{water}}{\partial CV_0}\right)^2 \times u^2(CV_0) + \left(\frac{\partial C_{water}}{\partial C_{00}}\right)^2 \times u^2(C_{00})} \quad (96)$$

Tableau 29 : composantes d'incertitudes et lois de distribution.

| Composante | Loi de distribution | Incertitude type | Unité |
|------------|---------------------|------------------|---------|
| E_P | Ecart-type exp. | S_i | μg |
| CV_0 | Ecart-type exp. | S_i | μg |
| C_{00} | Ecart-type exp. | u_m^* | g |

* : déterminée dans la partie calcul d'incertitudes de la méthode d'étuvage (LoD).

Les coefficients de sensibilité présentés dans l'équation précédente sont calculés à partir des formules suivantes :

$$\left(\frac{\partial C_{water}}{\partial E_P}\right)^2 = \left(\frac{10^{-4}}{C_{00}}\right)^2 \quad (97)$$

$$\left(\frac{\partial C_{water}}{\partial CV_0}\right)^2 = \left(\frac{-10^{-4}}{C_{00}}\right)^2 \quad (98)$$

$$\left(\frac{\partial C_{water}}{\partial C_{00}}\right)^2 = \left(\frac{CV_0 - E_P}{C_{00}} 10^{-4}\right)^2 \quad (99)$$

Le Tableau 30 montre un exemple du calcul d'incertitude combinée de la teneur en eau avec la titration Karl Fischer pour un échantillon de granulés de bois avec une masse de 20 mg.

Tableau 30 : résultat de la teneur en eau mesurée avec l'incertitude associée avec la titration KF coulométrique pour un échantillon de granulés de bois.

| Composante | Résultat | Unité | Incertitude élargie (k=2) | Unité | Incertitude type | coefficient de sensibilité | $(\partial y / \partial x_i)^2 \cdot u^2(x_i)$ |
|----------------------------|-----------|---------|---------------------------|---------|------------------|----------------------------|--|
| Masse d'eau mesurée E_P | 1513,1699 | μg | 8,4288 | μg | 4,2144 | 0,0050 | 0,00044259 |
| Masse de tare CV_0 | 79,7550 | μg | 7,6906 | μg | 3,8453 | -0,0050 | 0,00036846 |
| Masse échantillon C_{00} | 0,0200 | g | 0,0004 | g | 0,0002 | -357,1741 | 0,00475198 |
| Résultat $C_{Water} =$ | | | | 7,16 | | | $g/100 g$ |
| $U_{k=2} =$ | | | | 0,15 | | | $g/100 g$ |

5.3.3. Méthode de l'électrolyse de la vapeur d'eau

5.3.3.1. Identification des composantes d'incertitude

Le tableau ci-dessous illustre les sources d'erreurs possibles et leurs composantes d'incertitude correspondantes.

Tableau 31 : sources d'erreurs et composantes d'incertitudes – méthode de l'électrolyse de la vapeur d'eau.

| Source d'erreurs | Composante d'incertitude | |
|---|----------------------------|-------------|
| La méthode de mesure | Reproductibilité | u_{rep} |
| Instrument de mesure | Biais du thermocoulomètre | u_{biais} |
| Stabilité et homogénéité de l'échantillon | Reproductibilité | $u_{éch}$ |
| La tare | Reproductibilité | u_{tare} |
| La pesée | Incertitude sur la balance | u_m |

- u_{rep} : le calcul de cette composante a pour but d'estimer la contribution de l'incertitude provenant de l'instrument lui-même. Cette composante combine à la fois la reproductibilité et la répétabilité de l'instrument. Une estimation approximative de u_{rep} est effectuée à partir de séries de mesures du RM 1 % sur une période de deux mois.
- u_{biais} : c'est le degré dans lequel la mesure d'un échantillon est systématiquement erronée par rapport à sa valeur réelle. Cela peut être dû à des défauts de fabrication, à une mauvaise utilisation de l'instrument ou à une mauvaise calibration. Elle inclut aussi la contribution provenant de la constante de cellule du capteur P_2O_5 , déterminée quotidiennement à partir de la différence entre les valeurs mesurées et les valeurs attendues en utilisant le RM 1 %.
- $u_{éch}$: les sources d'incertitude suivantes sont prises en compte par cette composante : la température du four, le débit du gaz porteur, l'homogénéité de l'échantillon et la stabilité de l'échantillon. Elles sont toutes propres à chaque matériau, les deux premières étant optimisées pendant le développement de la technique et maintenues par la suite.
- u_{tare} : comme la tare doit être déterminée pour chaque mesure et qu'elle est mesurée plusieurs fois dans la journée, elle devient une source d'erreurs importante qui doit être prise en compte.
- u_m : cette composante d'incertitude représente la contribution de la mesure de masse au bilan d'incertitude global (voir équation 90).

5.3.3.2. Modélisation du processus de mesure

La teneur en eau mesurée par le système easyH2O, selon le principe de la thermo coulométrie, est exprimée par l'équation suivante :

$$C_{water} \left(\frac{g}{100g} \right) = \frac{m_{eau,éch} - m_{eau,Tare}}{m_{éch}} \times 10^{-4} \quad (100)$$

Avec $m_{H_2O,éch}$ (μg) est la masse d'eau de l'échantillon mesurée par le système, $m_{H_2O,Tare}$ (μg) correspond à la valeur de tare et $m_{éch}$ est la masse d'échantillon analysé.

5.3.3.3. Estimation d'incertitudes

Dans cette partie, nous présentons une comparaison entre deux bilans d'incertitudes préparés selon deux approches différentes : l'approche analytique et la méthode de Kragten. Les deux méthodes sont basées sur l'approche ISO GUM. Mais la manière dont les sources d'incertitude étaient prises en compte par les différentes composantes d'incertitude diffère. L'approche du tableur de Kragten reposait sur l'acquisition de données expérimentales suffisantes pour quantifier toutes les sources d'incertitude pertinentes, une par une. L'approche analytique utilise un ensemble initial de données de calibration pour modéliser un plus grand nombre de mesures, utilisées à leur tour pour estimer l'incertitude résultante.

i- Méthode de « Kragten »

La méthode de « Kragten », également appelée tableur de « Kragten », est un outil de calcul qui permet de simplifier les calculs de l'incertitude type - composée [93]. C'est une méthode de résolution numérique des dérivées partielles, il suffit de connaître la formule de calcul utilisée pour déduire le résultat final (incluant tous les facteurs de correction ou d'influence), les valeurs numériques des paramètres et leurs paramètres ainsi que leurs incertitudes-types.

Le budget d'incertitude basé sur méthode de Kragten, est détaillé dans la référence [92]. De plus, l'annexe A explique le principe de cette méthode d'estimation d'incertitude ainsi que la méthode mathématique suivie dans ce travail.

ii- Approche analytique

Les composantes d'incertitude attribuées à l'estimation de l'incertitude type associée à la teneur en eau mesurée avec la méthode cKFT.

Tableau 32 : composantes d'incertitudes et lois de distribution.

| Composante | Loi de distribution | Incertitude type | Unité |
|----------------|---------------------|------------------|---------|
| $m_{eau,éch}$ | Ecart-type exp. | s_i | μg |
| $m_{eau,Tare}$ | Ecart-type exp. | s_i | μg |
| $m_{éch}$ | Ecart-type exp. | u_m * | g |

* : déterminée dans la partie calcul d'incertitudes de la méthode d'étuvage (LoD).

On suppose que les différents paramètres sont indépendants et non corrélés et on applique la loi de composition des variances au modèle préétabli, on obtient :

$$u(C_{water}) = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{water}}{\partial m_{eau,éch}}\right)^2 \times u^2(m_{eau,éch}) + \left(\frac{\partial C_{water}}{\partial m_{eau,Tare}}\right)^2 \times u^2(m_{eau,Tare}) + \left(\frac{\partial C_{water}}{\partial m_{éch}}\right)^2 \times u^2(m_{éch})} \quad (101)$$

Les coefficients de sensibilité présentés dans l'équation précédente sont calculés à partir des formules suivantes :

$$\left(\frac{\partial C_{water}}{\partial m_{eau,éch}}\right)^2 = \left(\frac{10^{-4}}{m_{éch}}\right)^2 \quad (102)$$

$$\left(\frac{\partial C_{water}}{\partial m_{eau,Tare}}\right)^2 = \left(\frac{-10^{-4}}{m_{éch}}\right)^2 \quad (103)$$

$$\left(\frac{\partial C_{water}}{\partial m_{éch}}\right)^2 = \left(\frac{m_{eau,Tare} - m_{eau,éch}}{m_{éch}} 10^{-4}\right)^2 \quad (104)$$

Le Tableau 33 montre un exemple du calcul d'incertitude combinée de la teneur en eau, avec la méthode d'électrolyse de l'acide phosphorique en présence d'eau, d'un échantillon de granulés de bois avec une masse de 20 mg.

Tableau 33 : résultats de la teneur en eau mesurée avec l'incertitude associée avec la titration KF coulométrique pour un échantillon de granulés de bois.

| Composante | Résultat | Unité | Incertitude élargie (k=2) | Unité | Incertitude type | coefficient de sensibilité | $(\partial y / \partial x_i)^2 \cdot u^2(x_i)$ |
|-----------------------------------|-----------|---------|---------------------------|---------|------------------|----------------------------|--|
| Masse d'eau mesurée $m_{eau,éch}$ | 1218,3851 | μg | 24,3165 | μg | 12,1582 | 0,0050 | 0,00370050 |
| Masse de tare $m_{eau,tare}$ | 65,0856 | μg | 28,3916 | μg | 14,1958 | -0,0050 | 0,00504473 |
| Masse échantillon $m_{éch}$ | 0,0200 | g | 0,0000 | g | 0,0000 | -305,0028 | 0,00000000 |
| Résultat $C_{Water} =$ | | | | | 6,10 | | $g/100 g$ |
| $U_{k=2} =$ | | | | | 0,19 | | $g/100 g$ |

6. Chapitre 6 : Validation des techniques primaires – Évaluation de la teneur en eau dans les granulés de bois.

Plusieurs comparaisons ont été faites entre les méthodes de référence pour évaluer leurs performances, en mesurant l'humidité des matériaux. Dans ce chapitre, nous montrons les différentes comparaisons inter et intra-laboratoire pour valider les trois techniques utilisées au CETIAT ainsi que le bilan des incertitudes pour chacune de ces méthodes, présentées dans le chapitre précédent.

6.1. Comparaisons intra-laboratoires – CETIAT

Avant de présenter les résultats obtenus pour les deux comparaisons intra-laboratoires réalisées au CETIAT entre les techniques primaires, nous présentons dans ce chapitre deux comparaisons réalisées : la première comparaison est entre deux méthodes d'estimation d'incertitude pour la méthode de l'électrolyse de l'acide phosphorique la deuxième entre la méthode de l'électrolyse de l'acide phosphorique et la méthode du titrage Karl Fischer coulométrique.

Comme la masse recommandée, par la norme NF EN ISO 15512, est d'environ 20 mg dans le cas d'analyse avec les techniques chimiques, les granulés de bois devaient être broyés avant de pouvoir être analysés par l'un ou l'autre des systèmes, afin d'homogénéiser et de réduire la taille des particules individuelles. L'opération de broyage était effectuée à la main avec une légère pression afin d'éviter toute force mécanique qui peut changer les caractéristiques de l'échantillon étudié

6.1.1. Comparaison des méthodes d'estimation de l'incertitude – Electrolyse de la vapeur d'eau

La comparaison entre les deux méthodes d'estimation de l'incertitude étudiées dans ce travail (l'approche analytique type *GUM* et le tableur de *Kragten*) montre que la méthode de *Kragten* conduit à une estimation de l'incertitude légèrement plus élevée que celle obtenue avec la méthode analytique (Figure 102). En effet, la différence entre les deux méthodes est devenue plus importante avec des échantillons ayant un niveau de teneur en eau supérieur. Dans le cas de l'échantillon de granulés de bois CRM03, fourni par *Tubitak*, l'erreur relative, sur l'estimation d'incertitudes entre les deux méthodes, était d'environ 10 %.

Les résultats obtenus dans cette étude suggèrent que les deux méthodes sont efficaces pour estimer l'incertitude des mesures. Cependant, l'approche analytique a produit des incertitudes moins faibles que la méthode de *Kragten*. Pour cette raison, le calcul d'incertitude avec la méthode GUM est utilisé dans la suite de ce travail.

Tableau 34 : résultats de différentes méthodes d'estimation de l'incertitude en utilisant l'étalonnage en plusieurs points.

| | C_{water} | $U(K=2)$ | | Unité |
|----------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------|
| | | Approche analytique | Méthode de Kragten | |
| Granulés de bois DTI | 6,10 | 0,19 | 0,20 | g/100g |
| Granulés de bois CRM02 - Tubitak | 7,12 | 0,14 | 0,16 | g/100g |
| Granulés de bois CRM03 - Tubitak | 8,14 | 0,16 | 0,18 | g/100g |

6.1.2. Comparaison entre l'électrolyse de l'acide phosphorique en présence d'eau et cKFT

Dans cette section, nous présentons les résultats de la teneur en eau mesurée avec deux techniques chimiques. Même si les deux systèmes sont basés sur le principe de la thermo coulométrie, l'analyse avec l'instrument *easyH2O* nécessite des essais préliminaires afin de déterminer la durée d'analyse pour chaque échantillon. Cependant, le point de dosage final (Ep) est déterminé automatiquement par le système *TKF*. Dans le but de comparer les performances de ces deux techniques, nous avons analysé deux échantillons fournis par *Tubitak*. Les deux échantillons sont des granulés de bois, mais l'échantillon CRM03 était sous forme de poudre. Le temps d'analyse avec le système *EasyH2O* était de 26 minutes pour les deux échantillons, alors qu'il n'était que de 10 minutes avec le *cTKF*.

Les résultats de mesures de la teneur en eau avec les deux systèmes de dosage ainsi que leurs incertitudes associées sont présentés dans la Figure 105.

Avec les deux instruments, les deux échantillons ont été analysés sur deux jours distincts, chaque série de mesures étant composée de six analyses ($n = 12$).

Les deux méthodes d'analyse ont donné des résultats comparables. Pour les granulés de bois sous forme de poudre le CRM03, les méthodes ont montré une bonne concordance ($|E_n| = 0,06$; E_n est l'écart normalisé selon l'ISO 13528) et les deux résultats se situent dans la plage d'incertitude de l'un et l'autre. Pour les granulés de bois sous forme des morceaux de bois cylindriques *CRM02*, la concordance n'était pas aussi bonne ($|E_n| = 0,92$), mais restait dans les limites d'incertitude respectives (Figure 98). La plus grande disparité des résultats pour les granulés de bois cylindriques pourrait être attribuée à une matrice plus complexe et hygroscopique et à d'éventuels problèmes de manipulation et de préparation de l'échantillon, ce qui n'était pas le cas pour l'échantillon en poudre.

| | <u>cKFT</u> | | <u>EWV</u> | | Unité |
|--------------------------------|--------------------|--------|--------------------|--------|--------|
| | C _{water} | U(K=2) | C _{water} | U(K=2) | |
| Granulés de bois CRM02 Tubitak | 7,16 | 0,15 | 7,12 | 0,14 | g/100g |
| Granulés de bois CRM03 Tubitak | 8,13921 | 0,17 | 8,1426 | 0,16 | g/100g |

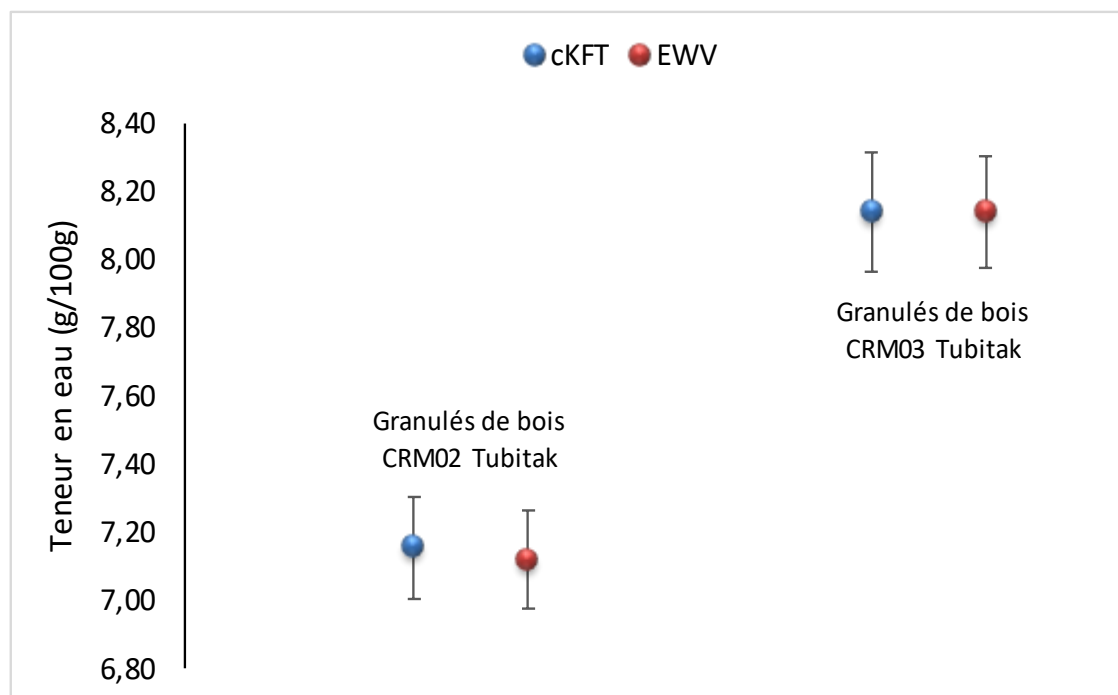


Figure 105 : comparaison entre les méthodes chimiques (*cKFT* et *EWV* (symbole de méthode de l'électrolyse de l'acide phosphorique en anglais)).

6.2. Comparaison inter-laboratoire (CIL)

6.2.1. Organisation

Conformément au protocole du projet 19ENG09 *BiofMET*, les partenaires concernés ont organisé une comparaison entre laboratoires des mesures d'humidité avec des échantillons de biomasse pertinents. Les échantillons analysés étaient des granulés de bois, car ils se sont trouvés relativement stables et homogènes.

La comparaison CIL a été coordonnée par le DTI. Le CETIAT, le CMI et également le DTI ont participé à cette comparaison.

6.2.2. Méthode de comparaison

Dix échantillons de granulés de bois homogènes et stables d'une masse d'environ 200 fg, préparés par le laboratoire de biomasse au DTI, ont été envoyés à tous les participants pour l'analyse.

Pendant les manipulations, l'exposition des échantillons à l'environnement a été minimisée en les stockant dans des sacs à échantillons scellés à température et humidité ambiantes ((23 ± 3) °C et (50 ± 20) %rh).

L'humidité des échantillons a été mesurée en utilisant des méthodes de séchage et des méthodes alternatives (EWV) par tous les participants. Dans le cas d'utilisation d'une étuve, la température du four était de (105 ± 2) °C.

6.2.3. Comparaison interlaboratoires – teneur en humidité méthode LoD

Le *CETIAT* a effectué dix mesures de la teneur en humidité des échantillons de granulés de bois fournis par le *DTI*. Tous les partenaires ont suivi le même protocole expérimental, présenté dans la figure 83, pour mesurer l'humidité des échantillons dans les différents sacs. Le four a été chauffé à une température de 105 °C.

| | CETIAT | CMI | DTI EWV - lab | DTI Biomass - lab | Référence | Unité |
|---------------------------|--------|-------|---------------|-------------------|-----------|--------|
| Teneur en humidité | 6,03 | 6,1 | 6,24 | 6,21 | 6,21 | g/100g |
| Incertitude (k=1) | 0,13 | 0,97 | 0,05 | 0,09 | 0,05 | g/100g |
| Déviation | -0,18 | -0,11 | 0,03 | 0 | | g/100g |
| Ecart normalisé | 1,48 | 0,11 | 1,46 | 0,02 | | |

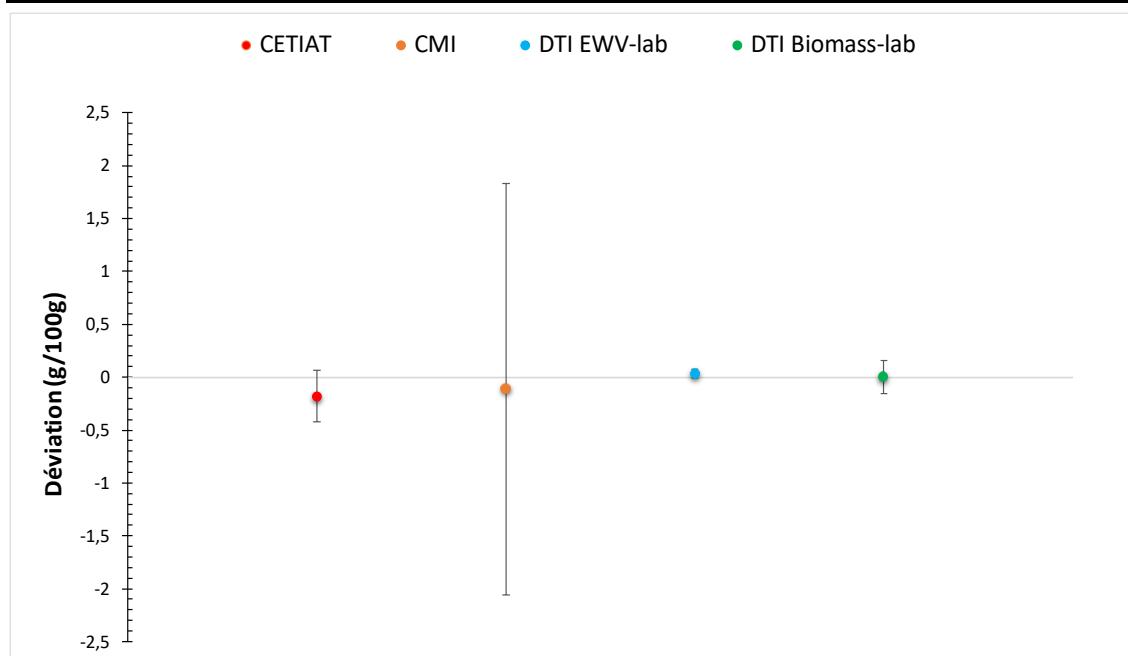


Figure 106 : erreurs de mesure par rapport à la valeur consensuelle due à la perte au séchage.

Au *CETIAT*, des essais préliminaires ont précédé les analyses finales pour déterminer la masse (environ 20 g) et le temps de séchage (3 heures dans notre cas) de l'échantillon

conformément aux normes. Les résultats détaillés obtenus avec le *CETIAT* sont présentés dans l'annexe B.

La valeur consensuelle a été calculée en prenant la moyenne de tous les résultats des laboratoires. Cette méthode a été utilisée, car tous les laboratoires avaient les mêmes capacités de mesure et qu'il n'y avait que trois laboratoires dans la comparaison *CIL*. Cela a permis de garantir que la valeur de référence était aussi précise que possible et que toute divergence entre les résultats des différents laboratoires a été prise en compte.

Nous présentons les résultats de cette comparaison sous forme des erreurs de mesure par rapport à la valeur consensuelle, calculée selon la norme *EN 14774-2*, due à la perte au séchage. (Figure 107). Afin de vérifier la compatibilité des résultats obtenus et de leurs incertitudes associées, l'écart normalisé a été évalué pour chacune d'elles

L'analyse des résultats montre que les trois laboratoires ont mesuré des valeurs conformes à la valeur consensuelle. Dans la *CIL*, le *CETIAT* a mesuré des niveaux d'humidité nettement inférieurs à la valeur de consensus, tandis que le *DTI* a mesuré des valeurs d'humidité nettement supérieures à la valeur de consensus. Le laboratoire de la biomasse du *DTI*, qui effectue des mesures *LoD* à un rythme beaucoup plus rapide que le laboratoire du *EWV*, déclare une incertitude deux fois plus élevée que celle du *EWV-LoD*, et il apparaît que les incertitudes trouvées au *CETIAT* et au laboratoire *EWV-DTI* sont plus réalistes que les incertitudes obtenues avec les autres laboratoires.

6.2.4. Comparaison inter laboratoires – teneur en eau

Dans le cas de la mesure avec la méthode *EWV*, en utilisant l'instrument *easyH2O*, nous avons également effectué des essais préliminaires pour déduire la masse, le profil de température approprié et le temps de séchage de l'échantillon.

D'après les résultats de ces essais et la norme *NF EN ISO 15512*, tous les échantillons avec une masse d'environ 20 mg ont été séchés à 105 °C pendant 20 minutes. Nous avons également calculé la valeur consensuelle de la teneur en eau à partir des résultats obtenus par les trois laboratoires. La Figure 98 montre les erreurs de mesures. Les résultats détaillés obtenus par le *CETIAT* sont présentés dans l'annexe C.

Nous remarquons dans la Figure 98 un niveau élevé de concordance entre les trois laboratoires, et bien que l'incertitude déclarée du *CETIAT* et du *DTI* soit nettement inférieure à celle du *CMI*, les résultats se chevauchent. Avec la méthode de perte au séchage, le *CMI* et le *DTI* ont tous deux des incertitudes déclarées à environ 0,05 % de teneur en eau, tandis que pour la méthode sans perte au séchage, leurs incertitudes déclarées sont deux fois plus élevées à 0,1 % de teneur en humidité. Les résultats pourraient indiquer que l'incertitude déclarée sur la *LoD* du *CETIAT* et de l'*EWV-LoD* du *DTI* devrait être au même niveau que les incertitudes déclarées de leurs normes primaires.

| | CETIAT | CMI | DTI | Référence | Unité |
|--------------------------|--------|-------|-------|-----------|--------|
| Teneur en eau | 6,10 | 5,01 | 6,05 | 6,07 | g/100g |
| Incertitude (k=1) | 0,10 | 1,73 | 0,10 | 0,09 | g/100g |
| Déviation | 0,03 | -1,06 | -0,02 | | g/100g |
| Ecart normalisé | 0,30 | 0,61 | 0,24 | | |

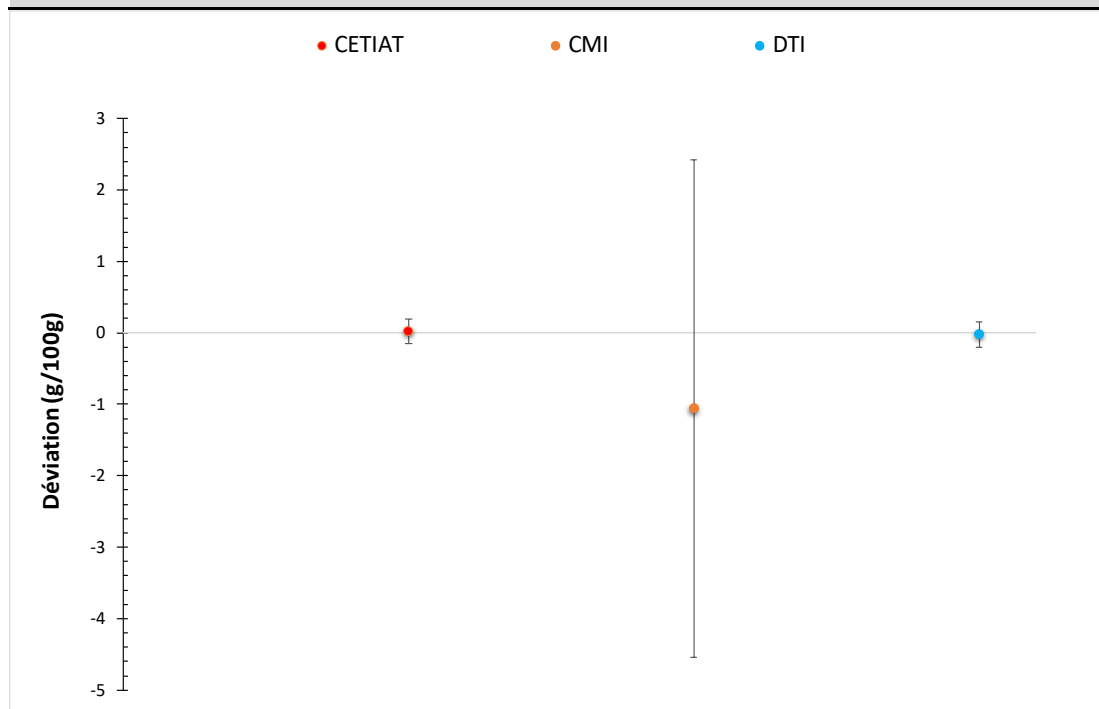


Figure 107 : erreurs de mesure par rapport à la valeur consensuelle – méthode sans perte au séchage.

6.3. Conclusion

Lors des comparaisons, chaque laboratoire a appliqué ses propres procédures pour la manipulation des échantillons, la réalisation des mesures et l'analyse de l'incertitude de mesure. La stabilité et l'homogénéité des échantillons ont été jugées bonnes. Une comparaison des estimations de l'incertitude pour différents systèmes de mesures a montré qu'elles variaient considérablement les unes des autres en raison de techniques très différentes.

Les deux derniers chapitres présentent une comparaison, des protocoles expérimentaux ainsi que des bilans d'incertitudes, des méthodes primaires pour établir la traçabilité au SI des mesures d'humidité dans les matériaux solides, plus spécifiquement dans les granulés de bois. Deux analyses d'incertitude complètes ont été développées au *CETIAT* pour la méthode de perte au séchage (*LoD*) et pour un titreux coulométrique de *Karl Fischer* connecté à un four.

Les résultats des comparaisons inter-laboratoires montrent que les estimations de l'incertitude effectuées pour les granulés de bois sont réalistes et qu'une incertitude relative de 3 % avec une probabilité de couverture de 95 % a été obtenue en termes de fraction massique d'eau.

La méthode *cKFT* est la plus précise, la plus sensible et la plus rapide des trois méthodes. Mais, elle est également la plus chère. En conclusion, les méthodes *LoD*, *EWV* et *cKFT* ont chacune leurs propres avantages et inconvénients et peuvent être utilisées pour différentes applications en fonction des besoins de l'utilisateur. Ces trois méthodes sont fiables et précises pour mesurer l'humidité dans les solides.

7. Chapitre 7 : Développement de courbes d'étalonnage pour évaluer l'humidité dans les biocarburants

Le principal problème des mesures en ligne est lié à la difficulté de réaliser des opérations de vérification métrologique et d'étalonnage. L'objectif du présent travail est de démontrer les performances que l'instrument développé dont la finalité est de permettre l'étalonnage d'un système en ligne pour les mesures de la teneur en eau sur des biocombustibles solides (granulés de bois et plaquettes de bois). Le travail a consisté en trois parties.

- Préparation du matériau de test sur une large gamme d'humidité ;
- Mesures avec le système de cavité résonante développé ;
- Mesures de référence avec une méthode primaire.

Dans ce chapitre, nous montrons deux courbes d'étalonnage pour les granulés de bois et les plaquettes de bois. Chaque courbe d'étalonnage a été construite en utilisant la valeur d'humidité dans un échantillon, mesurée par une technique primaire, sur l'axe X et la valeur de permittivité réelle (ou décalage de fréquence de résonance) du même échantillon, mesurée par la cavité résonante, sur l'axe Y.

7.1. Mesures expérimentales au CETIAT

Dans cette section, nous décrivons la méthode de préparation des échantillons avec quatre niveaux d'humidité différents dans des conditions de laboratoire. Ensuite, nous détaillons le protocole expérimental appliqué pour construire la courbe d'étalonnage pour trois types de granulés de bois provenant de trois sources différentes.

7.1.1. Humidification des échantillons des granulés de bois

L'humidification des matériaux solides en utilisant une solution saline saturée est une méthode commune pour préparer des échantillons à un niveau d'humidité souhaité. Cette méthode offre de nombreux avantages, notamment une humidification uniforme et fiable des échantillons, sans risque de contamination. En outre, la solution saline saturée est facilement disponible et peu coûteuse.

Dans cette section, nous décrivons la méthode de l'humidification d'échantillons de granulés de bois avec quatre niveaux d'humidité différents en conditions de laboratoire en utilisant des solutions salines saturées. Une solution saline saturée est une solution aqueuse définie par la présence d'une concentration maximale de sel qui ne se dissout pas entièrement dans l'eau distillée. Cette solution est obtenue en ajoutant progressivement du sel à l'eau à une pression et une température données jusqu'à ce que le sel ne puisse plus se dissoudre. Lorsque la solution est confinée dans un volume donné, à une pression atmosphérique et une température constantes, l'humidité relative au-dessus de la solution est directement liée à la nature du sel dans la solution.

Dans cette étude, nous avons utilisé quatre sels différents pour préparer quatre solutions salines saturées avec différentes humidités. La préparation de ces solutions était faite selon la norme NF X 15-119 (« Mesure de l'humidité de l'air - Générateurs d'air humide à solutions salines pour l'étalonnage des hygromètres »). Les sels utilisés dans cette étude sont : le chlorure de lithium (LiCl), le chlorure de magnésium (MgCl₂), le bromure de sodium (NaBr) et le chlorure de potassium (KCl), ces sels sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 35 : la valeur d'humidité relative pour un sel donné à 20 °C [94].

| Sel | Solubilité à 20 °C en g/l | Domaine de température en °C | Humidité relative par rapport à l'eau en % à 20 °C |
|----------------------------|---------------------------|------------------------------|--|
| Chlorure de lithium LiCl | 835 | de 5 à 80 | 12 |
| Chlorure de magnésium MgCl | 542 | de 5 à 80 | 33,1 |
| Bromure de sodium NaBr | 908 | de 5 à 80 | 59,1 |
| Chlorure de potassium KCl | 342 | de 5 à 80 | 85,1 |

Pour préparer chaque solution, il faut d'abord déterminer la masse de sel nécessaire pour atteindre la saturation. Le volume de la solution doit également être réglé de manière à ne pas dépasser les 2/3 du volume du fond du dessiccateur utilisé pour stocker la solution. La solution saturée doit contenir une grande quantité de sels en excès, pour diminuer le temps de mise en équilibre. La masse nécessaire pour atteindre la saturation de la solution préparée a été calculée à partir de la formule de solubilité suivante :

$$s = \frac{m}{V} \quad (105)$$

Avec s est la grandeur liée à la masse maximale de soluté pouvant être dissoute dans un litre de solution en g/l , m est la masse du soluté en grammes et V le volume du solvant en litres.

L'humidité générée par une solution saline est caractérisée par la pression partielle de vapeur d'eau. Elle dépend directement de la température d'équilibre, de la solution et du sel choisi. Il est donc indispensable, lors de l'utilisation de solutions salines de

prendre des précautions pour éviter des variations de température dans le temps, en tenant compte de la stabilité de la solution et des différences de température d'un point à l'autre de l'espace de travail (homogénéité). Cette stabilité est vérifiée par le mesurage de l'hygromètre de référence.

Après la préparation, il faut attendre un minimum de 48 h avant l'utilisation de la solution pour que l'environnement dans le dessiccateur atteigne l'équilibre thermodynamique. Les échantillons sont mis sur un disque dans un dessiccateur bien étanche comme le montre la photo ci-dessus. Nous avons mis également un thermohygromètre pour contrôler l'humidité et la température de l'ambiance à l'intérieur du dessiccateur.

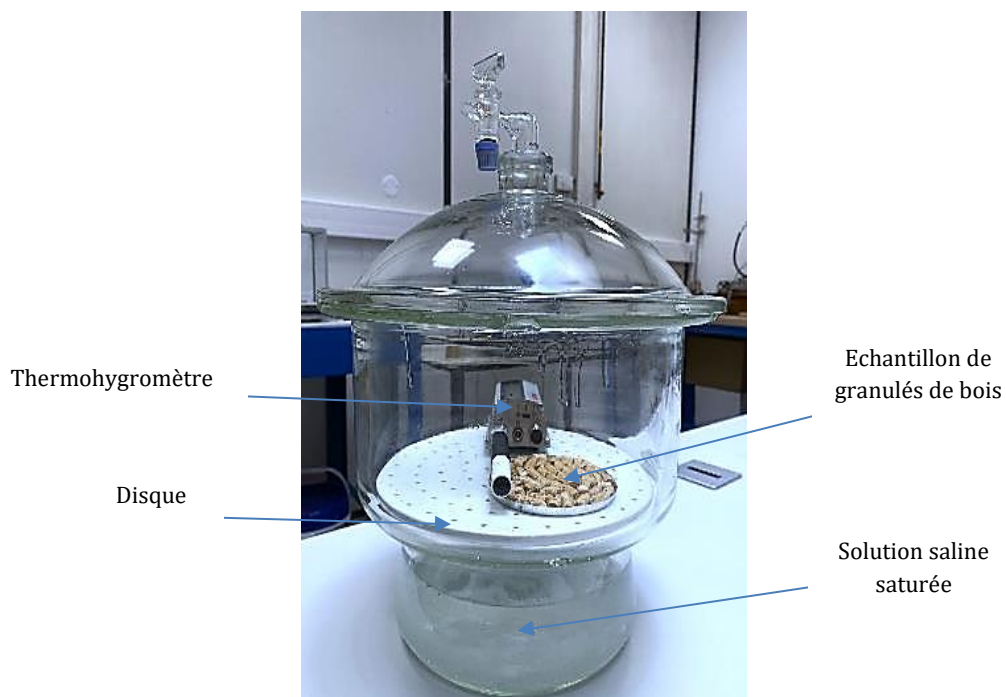


Figure 108 : photo d'un échantillon de granulés de bois stocké dans un dessiccateur contenant une solution saline saturée.

Trois types de granulés de bois provenant de trois sources différentes ont été étudiés. Pour chaque type de granulés de bois, quatre échantillons issus du même lot ont été stockés dans quatre dessiccateurs, chacun contenant l'une des solutions salines saturées préparées. Les valeurs de l'humidité relative ainsi que la température des différents environnements, dans les dessiccateurs de stockage de solutions salines saturées, ont été mesurées en utilisant des thermohygromètres de type *LOG - HC2*, fournis par *Rotronic*. Ces valeurs sont présentées dans le tableau suivant.

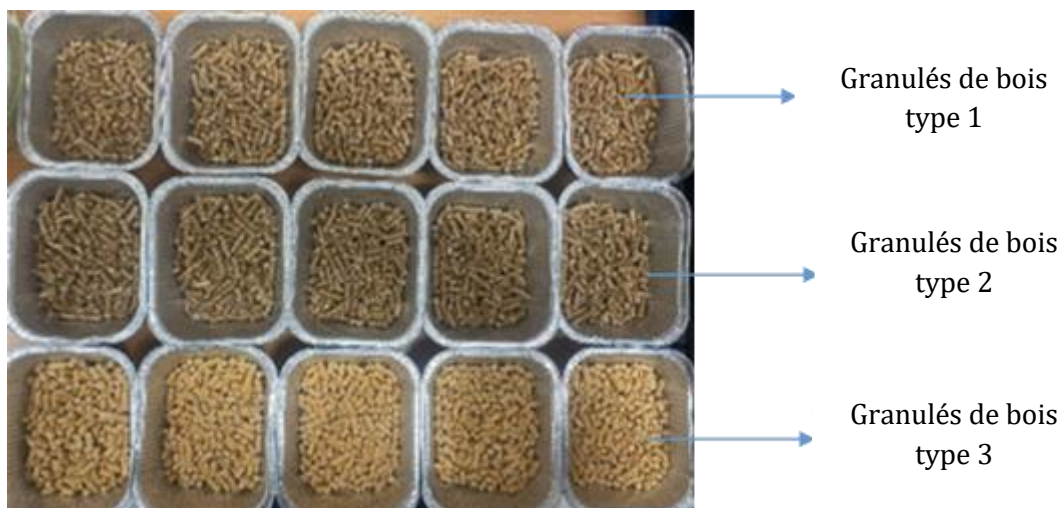


Figure 109 : Photos des trois types de granulés de bois analysés.

Pour chaque type de granulés de bois, quatre échantillons issus du même lot ont été placés dans quatre dessiccateurs, chacun contenant l'une des solutions salines saturées préparées. Les codes Rh 1, Rh 2, Rh 3 et Rh 4 dans le tableau suivant représentent les échantillons stockés successivement dans les dessiccateurs contenant les solutions salines saturées suivantes : le chlorure de lithium, le chlorure de magnésium, le bromure de sodium et le chlorure de potassium.

Tableau 36 : valeurs de l'humidité relative et de la température mesurées des environnements dans les différents dessiccateurs.

| code | Solution saline saturée | | | |
|-------------|-------------------------|-----|------------------|-----|
| | Humidité relative (%) | | Température (°C) | |
| | Valeur mesurée | Un. | Valeur mesurée | Un. |
| Rh 1 | 68 | 7 | 21 | 3 |
| Rh 2 | 50 | 7 | 21 | 3 |
| Rh 3 | 23 | 8 | 21 | 3 |
| Rh 4 | 37 | 2 | 20 | 2 |
| Rh cond env | 47 | 7 | 22 | 1 |
| Rh initial | - | - | - | - |

7.1.2. Mesure de l'humidité avec l'EWV

Nous avons effectué une analyse de la teneur en eau dans l'état initial de granulés de bois (Rh initial) pour les trois types des granulés de bois. Après trois semaines de stockage, nous avons réalisé 3 déterminations de teneur en eau pour chaque échantillon stocké en utilisant la méthode d'électrolyse de l'acide phosphorique combinée avec un capteur en P₂O₅. Les résultats moyens de l'analyse thermo-coulométrique sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 37 : résultats expérimentaux de l'analyse coulométrique.

| | Type 1 | | Type 2 | | Type 3 | | Unité |
|------------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|--------|
| | Teneur en eau | Un. (k=2) | Teneur en eau | Un. (k=2) | Teneur en eau | Un. (k=2) | |
| Rh1 | 8,88 | 0,26 | 8,61 | 0,14 | 10,73 | 0,16 | g/100g |
| Rh2 | 7,74 | 0,22 | 7,83 | 0,14 | 8,3 | 0,17 | g/100g |
| Rh3 | 5,96 | 0,24 | 5,98 | 0,14 | 7,32 | 0,22 | g/100g |
| Rh4 | 5,03 | 0,22 | 4,36 | 0,13 | 4,84 | 0,14 | g/100g |
| Rh initial | 5,55 | 0,22 | 5,96 | 0,20 | 6,43 | 0,14 | g/100g |

7.1.3. Mesure diélectrique avec la cavité résonante

En parallèle avec la mesure la teneur en eau, nous avons effectué un remplissage maximal du porte échantillon de la cavité résonante dans le but de minimiser la présence de gaps d'air. Toutes les mesures ont été réalisées dans la bande de fréquences [2,1 GHz – 2,4 GHz] avec 801 points de mesure.

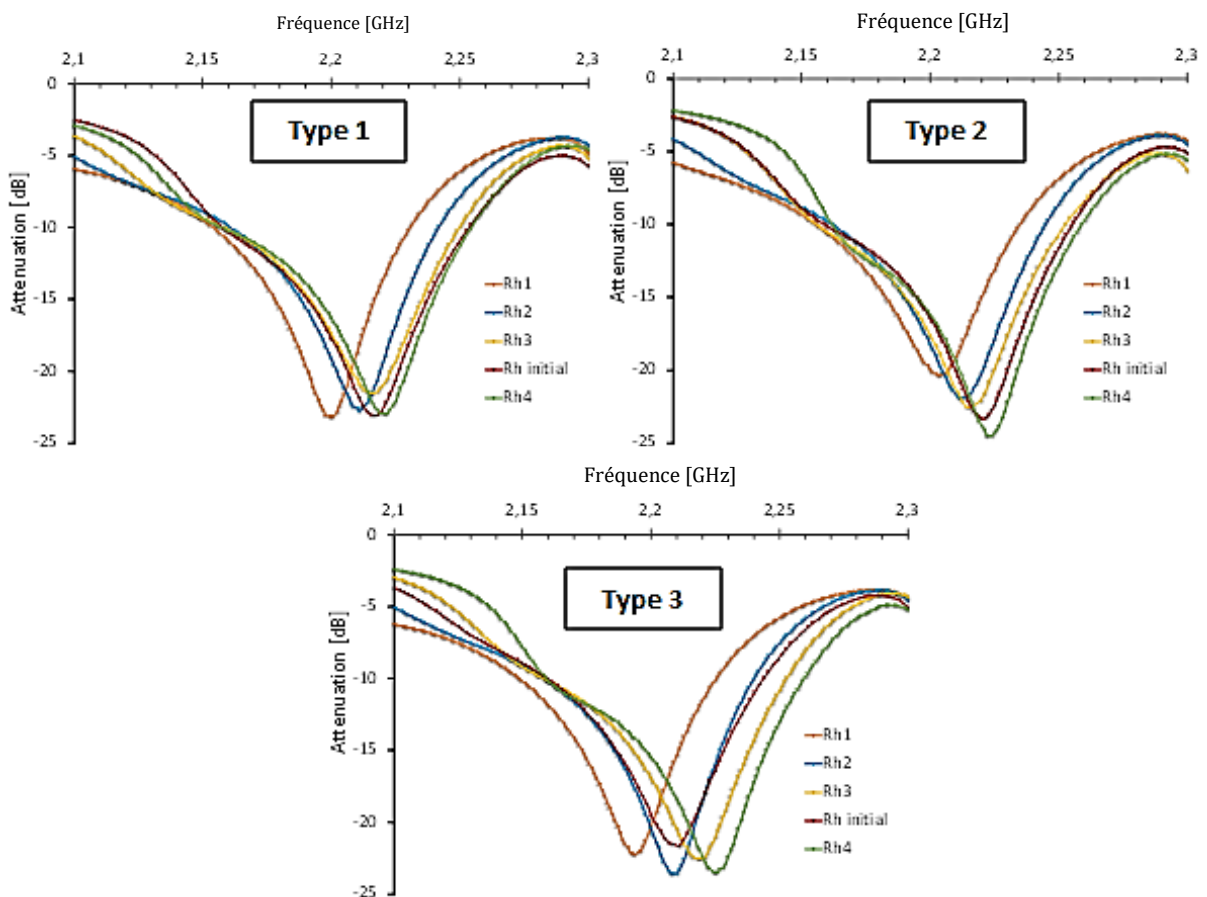


Figure 110 : Spectres microondes des différents échantillons de granulés de bois analysés avec la cavité résonante.

Avant chaque mesure de la cavité en charge, une mesure de la cavité vide l'a précédée. Chaque mesure en charge a été répétée deux fois. La fréquence de résonance a été déduite à partir de la courbe d'atténuation mesurée de l'échantillon avec le VNA.

Une comparaison entre les spectres microondes des différents échantillons est illustrée sur la

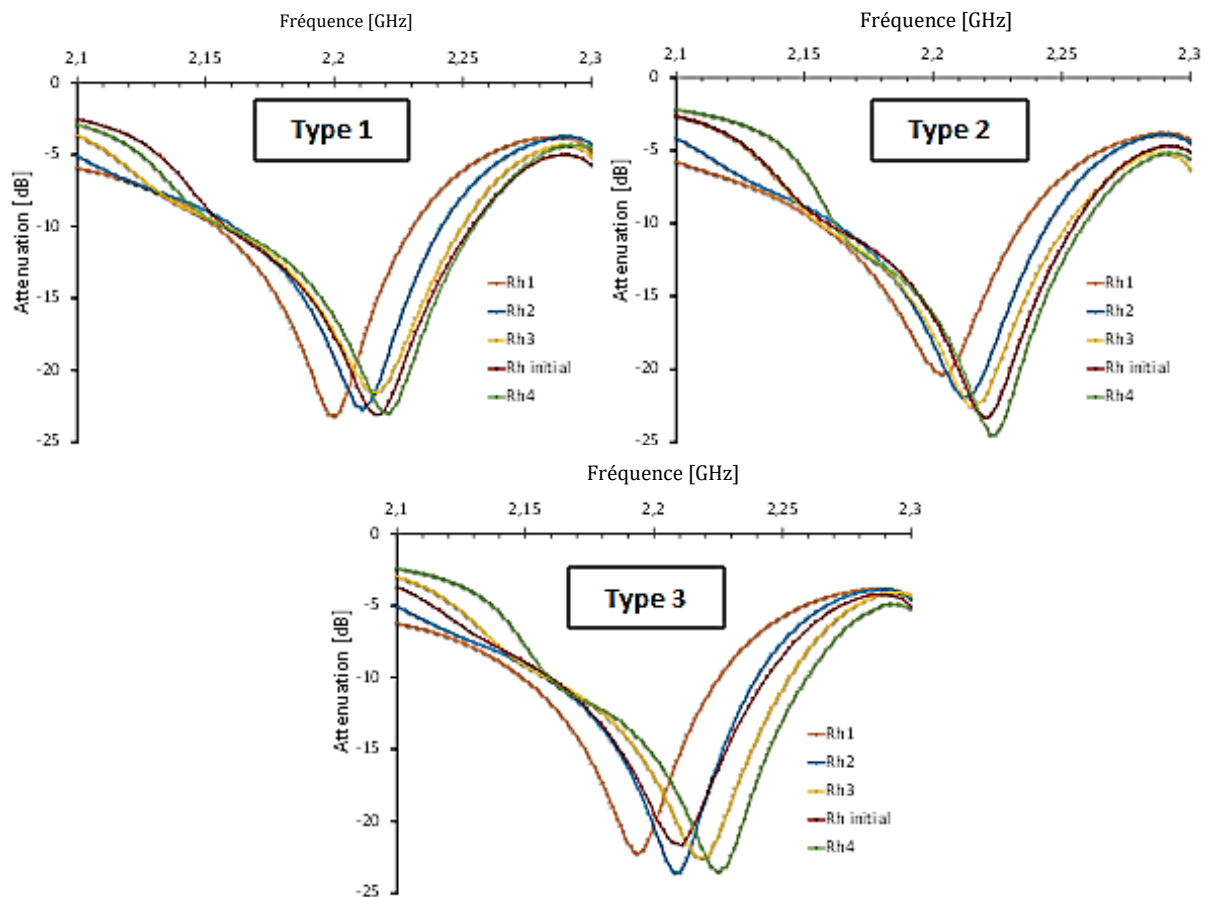


Figure 110. La cavité chargée avec l'échantillon de granulés de type1 -Rh1, ayant la teneur en eau la plus élevée d'environ 8,88 g/100g, résonne à la fréquence 2,2 GHz. Cette fréquence de résonance se décale vers 2,221 GHz dans le cas de l'échantillon Rh 4 ayant la teneur en eau la moins faible 5,06 g/100g.

Un décalage de fréquence de résonance plus élevée suggère une permittivité diélectrique plus élevée et vice versa. La permittivité est la capacité d'un matériau à stocker et à transmettre l'énergie électromagnétique. Une augmentation dans la permittivité diélectrique signifie que le matériau a une capacité accrue à emmagasiner l'énergie électromagnétique. Cette augmentation peut être due à l'ajout de molécules ou de particules électriquement chargées dans le matériau (comme les molécules d'eau), à une modification des propriétés physiques ou chimiques du matériau ou à des conditions environnementales particulières. Cela est confirmé également par l'augmentation de la valeur de teneur en eau mesurée par la méthode primaire.

7.1.4. Courbe d'étalonnage

En utilisant les mesures expérimentales, nous avons établi une corrélation entre le décalage de fréquence de résonance et la teneur en humidité de chaque type de granulés de bois testé.

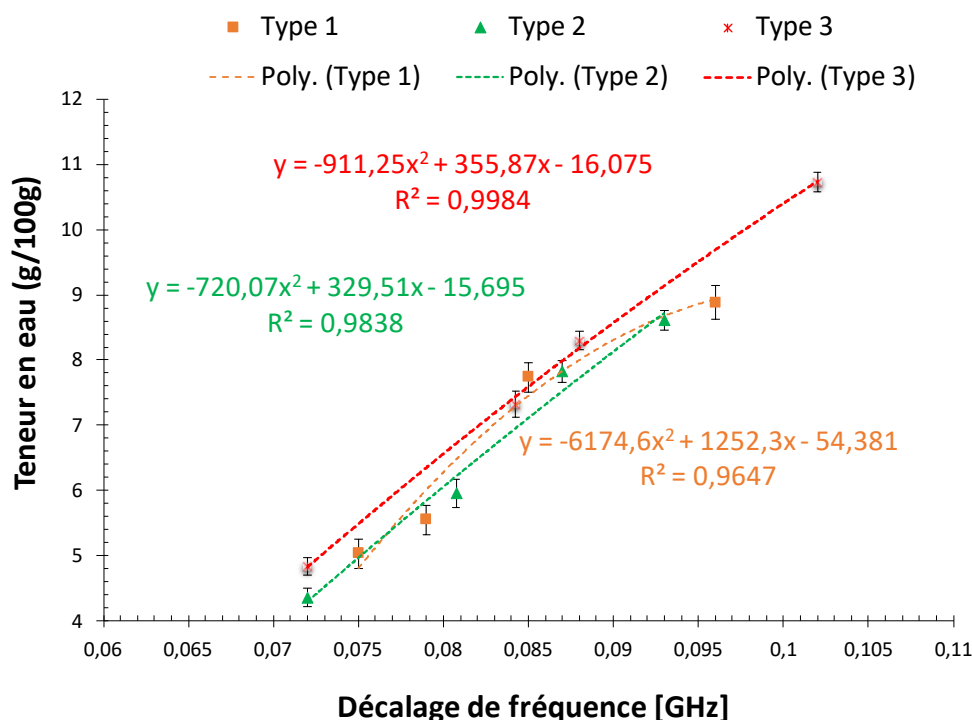


Figure 111 : courbe d'étalonnage tracé pour les granulés de bois.

L'analyse démontre une relation polynomiale entre la teneur en humidité et le décalage de fréquence de résonance dans la plage d'humidité de 5 % à 10 %. En raison de la proximité des trois courbes sur le graphique, il est possible de regrouper les données expérimentales pour les trois types de granulés de bois et d'établir une seule courbe d'étalonnage. Bien que cette approche puisse réduire légèrement la précision, elle offre praticité et utilisabilité.

7.2. Mesures sur site industriel – Verdo

Le *LNE-CETIAT* a utilisé sa cavité résonante comme étalon de transfert d'humidité pour une campagne de mesure chez *Verdo Produktion A/S, Danemark*. *Verdo* est l'un des principaux fournisseurs européens de biomasse durable et certifié pour le secteur industriel et les centrales de chauffage urbain. L'utilisation de la biomasse en remplacement des combustibles fossiles a été réalisée dans de nombreux endroits en modifiant simplement les centrales au charbon sans tenir compte de la nature et de la

qualité de la biomasse elle-même. Comme l'humidité affecte le pouvoir calorifique de la biomasse, *Verdo* a mis en place la technique *Berthold* (Figure 112).

Le système d'analyse d'humidité *MicroPolar Moist LB 568* fourni par *Berthold* (



Figure 112 : technique *Berthold* installée au *Verdo*, Danemark.

www.berthold.com), utilisé à l'usine *CHP Verdo*, est un type d'analyseur d'humidité en ligne utilisé lorsque la densité apparente du produit varie. Cet analyseur utilise la technologie de transmission par microondes. La mesure de l'humidité se fait sans contact, à travers une bande transporteuse. Comme il n'y a pas de contact avec le matériau mesuré, les capteurs ne sont pas sujets à l'usure et la maintenance n'est pas nécessaire. En plus de la mesure d'humidité par microondes, le système utilise également une source et un détecteur radiométriques pour mesurer le poids surfacique (masse par unité de surface).

Pour répondre à ce besoin, le système de cavité résonante développé au *CETIAT* s'est avéré une bonne solution en raison de sa facilité et de la possibilité de le transporter sur un site industriel.

7.2.1. Préparation des échantillons des plaquettes de bois

Une partie critique de la configuration était la préparation d'échantillons de plaquettes de bois. Le matériau d'échantillon choisi était un mélange d'épicéa de Norvège (*Picea Abies*) et de épicéa de Sitka (*Picea Sitchensis*). L'écorce des troncs a été enlevée et ceux-ci ont ensuite été coupés en



Figure 113 : Photo des plaquettes de bois.

plaquettes relativement petites. Le découpage fin a été un avantage important par rapport au processus de manipulation et de mesure, car il était plus facile de mélanger et d'emballer de façon homogène.

Pour étalonner l'instrument Berthold sur une large gamme d'humidité, le DTI a préparé 10 échantillons de plaquettes de bois avec 5 niveaux d'humidité différents de teneur en humidité couvrant la bande [10 % - 60 %]. Des doubles de chaque niveau d'humidité et en plus deux échantillons des plaquettes de bois non préparées (avec une humidité inconnue) ont été inclus pour le besoin de validation des résultats.



Figure 114 : échantillons des plaquettes de bois avec différents taux d'humidité.

Les différents niveaux d'humidité des échantillons d'essai ont été obtenus en préséchant et en humidifiant à nouveau des fractions de plaquettes de bois. Ce processus a été adopté pour deux raisons, d'abord pour atteindre les niveaux d'humidité requis, et ensuite pour obtenir des échantillons homogènes. Les échantillons ont ensuite été stockés dans des boîtes scellées jusqu'à approximativement 10 jours avant les mesures au VERDO. À ce moment-là, de l'eau supplémentaire a été ajoutée tout en mélangeant l'échantillon. Les échantillons de tests produits sont présentés dans la Figure 113.

7.2.2. Procédure d'étalonnage

Pour étalonner la cavité résonante électromagnétique et établir une traçabilité pour les instruments en ligne, nous avons utilisé les copeaux de bois mentionnés dans la section précédente. Ces copeaux de bois ont été préparés au DTI et ont servi de matériaux de test pour l'étalonnage de la cavité résonante électromagnétique.

Le processus d'étalonnage comprenait plusieurs étapes. L'instrument de transfert a été étalonné par rapport à une méthode de référence en utilisant les copeaux de bois préparés. Cet étalonnage impliquait des mesures parallèles de la valeur de référence à l'aide d'une analyse évoluée du point de rosée de la vapeur d'eau au DTI et du décalage de fréquence dans la cavité résonante électromagnétique. Ce travail a été réalisé en

utilisant dix lots de copeaux de bois, correspondant à cinq niveaux différents de teneur en eau, chaque niveau étant dupliqué. La teneur en eau (fraction massique d'eau) variait de 10 % à 60 %. Ces dix lots ont ensuite été appelés lots de référence. Par la suite, une courbe d'étalonnage a été établie, ainsi qu'une courbe de modélisation permettant l'interpolation à n'importe quel point non étalonné et la moyenne des fluctuations statistiques.

7.2.3. Mesure de l'humidité par le DTI – méthode LoD

La méthode de référence chez DTI se compose de trois parties principales : un dispositif de mesure de débit, un four et un hygromètre à point de rosée [95]. En utilisant une chambre d'échantillonnage contenant une atmosphère d'air sec à l'intérieur du four, l'eau peut être extraite de l'échantillon en le chauffant. Ainsi, l'air sec fourni est passé sur l'échantillon, et l'eau est transportée loin de celui-ci et vers l'hygromètre à point de rosée. En mesurant en permanence la quantité d'air sec entrant dans le système et la concentration absolue d'eau de l'air sortant du système, la quantité totale d'eau extraite de l'échantillon peut être déterminée [96]. La configuration est visible sur la Figure 114.

Étant donné que l'hygromètre à point de rosée mesure une température de condensation du gaz quittant le système, et que l'eau devrait être présente en plus grande quantité et avec la température de condensation la plus élevée, tout autre composé s'évaporant de l'échantillon ne sera pas mesuré dans cette configuration, ce qui rend la mesure spécifique à la teneur en eau. Une description détaillée de la configuration a été donnée par Østergaard & Nielsen [96].

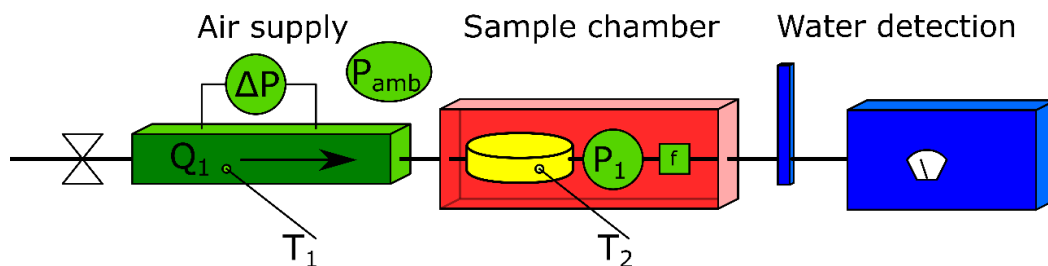


Figure 115 : Configuration de référence chez DTI. Le gaz d'azote sec entre par la gauche. Au centre, l'eau de l'échantillon s'évapore et s'écoule avec l'azote. Ensuite, la teneur en eau de l'air humidifié est mesurée du côté droit.

Enfin, un hygromètre à point de rosée calibré est utilisé pour mesurer de manière sélective la teneur en eau de l'air quittant l'échantillon. En intégrant la teneur en eau passant par l'hygromètre à point de rosée sur la durée de la mesure, on peut déterminer la teneur totale en eau quittant l'échantillon.

7.2.4. Mesure diélectrique avec la cavité résonante

Pour mesurer le paramètre diélectrique de différents échantillons de plaquettes de bois, préparés par le *DTI* sur le site *Verdo*, nous avons effectué une mesure d'atténuation (paramètre S_{21}) avec le système de la cavité connecté au VNA portable.

Le travail a été réalisé en deux étapes : la première était la réalisation de mesures d'atténuation de tous les échantillons au *DTI*, dans les conditions de laboratoire. Ensuite, nous avons répété toutes les mesures au *Verdo* dans les conditions du site industriel.

Pour le remplissage de tube en verre, le porte échantillon, nous avons effectué dans tous les cas un remplissage maximal en essayant de minimiser les trous d'air dans le tube. Toutes les mesures ont été réalisées dans la bande de fréquence [1,6 GHz – 2,4 GHz] avec 201 points de mesure. Avant chaque mesure de la cavité en charge, une mesure de la cavité vide l'a précédée. Chaque mesure en charge a été répétée deux fois. Donc, quatre mesures au total pour chaque échantillon. Nous avons déduit la fréquence de résonance à partir de la courbe d'atténuation mesurée pour chaque matériau. Un exemple des résultats obtenus est donné dans la figure ci-dessous.

Une importante variation peut être présentée entre les mesures même si les échantillons de plaquettes de bois proviennent de la même boîte (Figure 115), autrement dit ayant le même taux d'humidité. Ainsi, l'un des plus gros facteurs influençant la variation des mesures est la taille des plaquettes de bois. Plus le copeau de bois est grand, plus la mesure sera importante. Cela est dû à ce que plus le copeau est grand, plus la densité de matière est élevée, ce qui se traduit par une plus grande masse et un taux d'humidité élevé. De plus, la variation peut également être due à la texture des plaquettes de bois. Par exemple, si les plaquettes sont plus grossières, la surface des plaquettes sera plus grande et, par conséquent, plus d'humidité sera absorbée. Enfin, cette variation peut être attribuée au fait que les morceaux de bois sont plus ou moins serrés dans le porte-échantillon. Le porte-échantillon peut également être rempli de manière inégale, ce qui peut entraîner des différences dans la mesure.



Figure 116 : photo prise lors de la réalisation des mesures sur le site industriel, *Verdo*.

Pour minimiser l'impact des variations dans les mesures, il est important de prendre des échantillons de plaquettes de bois de la même taille et de les mesurer de la même manière. Il est également conseillé d'utiliser des moyennes pour obtenir des valeurs les plus précises possibles. Une autre méthode pour minimiser les variations consiste à utiliser des échantillons de différentes tailles et à effectuer des tests sur la variabilité et à déterminer le taux d'humidité moyen. Cette méthode a été utilisée dans ce travail pour l'analyse finale. Les résultats des fréquences de résonance des différents échantillons sont présentés dans le tableau ci-dessous.

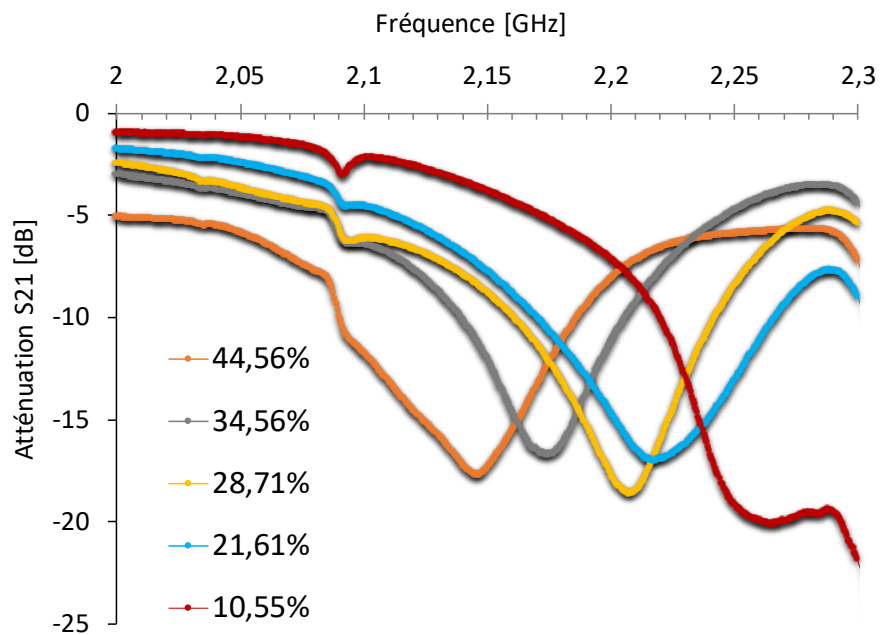


Figure 117 : exemple de résultats d'atténuation mesurés avec le système de cavité résonante pour des échantillons de plaquettes de bois.

7.2.5. Courbe d'étalonnage

Pour établir une corrélation entre le décalage de fréquence (proportionnel à la permittivité diélectrique réelle) et la teneur en humidité, nous avons représenté à la Figure 116 le décalage de fréquence de résonance mesuré avec la cavité résonante *LNE-CETIAT* en fonction de la teneur en eau mesurée par *DTI*.

Le modèle empirique sélectionné pour la modélisation est un ajustement polynomial, ajusté aux données expérimentales à l'aide de la méthode des moindres carrés ordinaires en utilisant le logiciel *M-CARE* [97].

$$Teneur\ en\ eau_{cavité/ajust.} = -504,34 \cdot \Delta f^2 + 347,03 \cdot \Delta f + 1,13 \quad (106)$$

Un résumé numérique est présenté dans le Tableau 2. Plus précisément, il est indiqué que l'écart de la fraction massique d'eau entre la valeur de référence et la valeur de la cavité, en utilisant l'ajustement polynomial, varie de -3,51 g/100 g à 4,08 g/100 g sur

l'ensemble de la plage de valeurs de référence, et varie de -0,77 g/100 g à 0,22 g/100 g pour les deux lots inconnus.

Par la suite, la courbe de modélisation a été utilisée pour déterminer la valeur de référence de la cavité résonante en corrélant le décalage de fréquence avec la teneur en eau.

Tableau 38 : Valeur de référence obtenue au DTI, décalage de fréquence avec la cavité résonante et valeur modélisée obtenue avec la cavité résonante.

| | | V _{ref.} (DTI) | | Cavité résonante | |
|---------------|----|-------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | Teneur en eau | U _{k=2} | Teneur en eau | U _{k=2} |
| Boite | | g/100 g | g/100 g | g/100 g | g/100 g |
| Réf. Boite | 10 | 11.26 | 0.28 | 10.14 | 6.0 |
| | 9 | 9.53 | 0.25 | 9.31 | 6.0 |
| | 7 | 24.09 | 0.56 | 27.28 | 5.8 |
| | 5 | 28.8 | 0.58 | 28.32 | 5.8 |
| | 4 | 35.85 | 0.84 | 33.26 | 5.8 |
| | 3 | 34.09 | 0.76 | 37.60 | 5.8 |
| | 2 | 43.94 | 0.78 | 39.86 | 5.8 |
| | 12 | 56.97 | 0.97 | 57.19 | 5.8 |
| | 11 | 56.1 | 1.14 | 56.16 | 6.3 |
| Inc. Boite | 8 | 19.4 | 1.22 | 20.17 | 6.3 |
| | 1 | 48.53 | 0.47 | 48.31 | 5.9 |

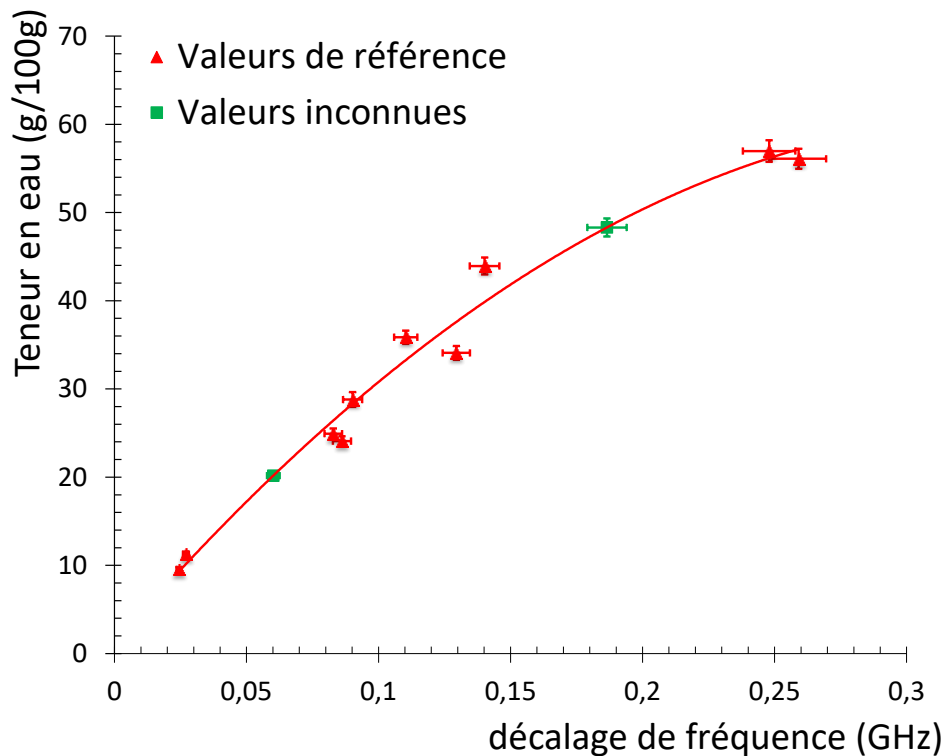


Figure 118 : courbe d'étalonnage tracée pour des plaquettes de bois : la teneur en eau de référence (*DTI*) par rapport au décalage de fréquence de résonance mesuré par la cavité résonante (*CETIAT*).

Le résultat de l'étalonnage est présenté dans la Figure 118. Le graphique montre ce qui suit :

- Les points de référence obtenus à partir de la cavité résonante électromagnétique et la teneur en eau de référence obtenue au DTI - représentés par des triangles rouges - avec leurs incertitudes respectives sur les deux axes.

- Les points inconnus obtenus à partir du décalage de fréquence de la cavité résonante électromagnétique et associés à leur estimation de la teneur en eau selon l'ajustement polynomial - représentés par des carrés verts - avec leurs incertitudes respectives sur les deux axes.

- La courbe d'étalonnage basée sur un ajustement polynomial à partir des points de référence - représentée par une ligne rouge continue.

L'instrument de transfert a été calibré avec succès, comme indiqué ci-dessus, et peut être utilisé par la suite pour diffuser la traçabilité SI au système de mesure de la centrale CHP. Pour cela, un étalonnage par comparaison a été réalisé en utilisant les lots de référence afin d'établir une courbe d'étalonnage. Le fabricant de l'instrument à micro-ondes, BERTHOLD, fournit une corrélation entre la teneur en humidité et le déphasage et l'atténuation du signal dans l'équation 2.

$$\text{Teneur en eau} = a \cdot \frac{\text{décalage de phase}}{\text{charge}} + b \cdot \frac{\text{atténuation}}{\text{charge}} + c \quad (107)$$

En comparant les résultats obtenus précédemment avec l'étalon de transfert et l'instrument à étalonner, une courbe d'étalonnage a été établie. Le résultat est présenté dans le Tableau 41.

Tableau 39 : Synthèse de la campagne de mesure.

| | | Instrument BERTHOLD | | | | Cavité Résonante | | Correction | |
|-------------------|--|-----------------------------------|-------------------|--------|--------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| | | $V_{\text{BERTHOLD instr. ini.}}$ | Decalage de phase | Atten. | charge | $V_{\text{BERTHOLD instr. fin.}}$ | $V_{\text{instr. Poly. fit}}$ | | |
| Box | Teneur en eau coef. Initiaux (g/100 g) | | | | | | Teneur en eau coef. Finaux (g/100 g) | Δf (GHz) | Teneur en eau (poly. Fit) (g/100 g) |
| Réf. boîte | 10 | 24.70 | -86.13 | 2.21 | 10.36 | 13.70 | 0.02705 | 10.14 | -3.56 |
| | 9 | 24.36 | -90.28 | 1.9 | 9.98 | 12.80 | 0.02445 | 9.31 | -3.49 |
| | 7 | 28.92 | -71.06 | 4.93 | 10.19 | 20.49 | 0.08614 | 27.28 | 6.78 |
| | 5 | 34.67 | -54.61 | 9.4 | 10.71 | 30.34 | 0.09019 | 28.32 | -2.02 |
| | 4 | 31.28 | 76.1 | 7.78 | 11.94 | 31.40 | 0.11027 | 33.26 | 1.86 |
| | 3 | 31.81 | 71.37 | 7.38 | 10.74 | 32.35 | 0.12947 | 37.60 | 5.26 |
| | 2 | 41.53 | 119 | 15.52 | 11.62 | 48.83 | 0.14019 | 39.86 | -8.97 |
| | 12 | 44.73 | 22.95 | 20.4 | 11.51 | 54.22 | 0.25912 | 57.19 | 2.96 |
| | 11 | 48.10 | 145.86 | 17.66 | 11.4 | 54.99 | 0.24792 | 56.16 | 1.17 |
| Inc boîte | 8 | 28.92 | -73.31 | 5.15 | 10.41 | 20.70 | 0.06013 | 20.17 | -0.53 |
| | 1 | 48.53 | 9.87 | 15.38 | 11.37 | 44.20 | 0.18650 | 48.31 | 4.11 |

Tableau 40 : Coefficients initiaux et finaux de l'instrument calibré.

| | Coefficients initiaux | Coefficients finaux |
|---|-----------------------|---------------------|
| a | 0.146 | 0.535 |
| b | 13.180 | 22.452 |
| c | 22.950 | 13.364 |

Cet ajustement permet d'étalonner l'instrument, garantissant que ses mesures sont traçables en fonction des mesures fournies par l'étalon de transfert. Cet ajustement a été réalisé en utilisant la méthode des moindres carrés conduisant au résultat suivant :

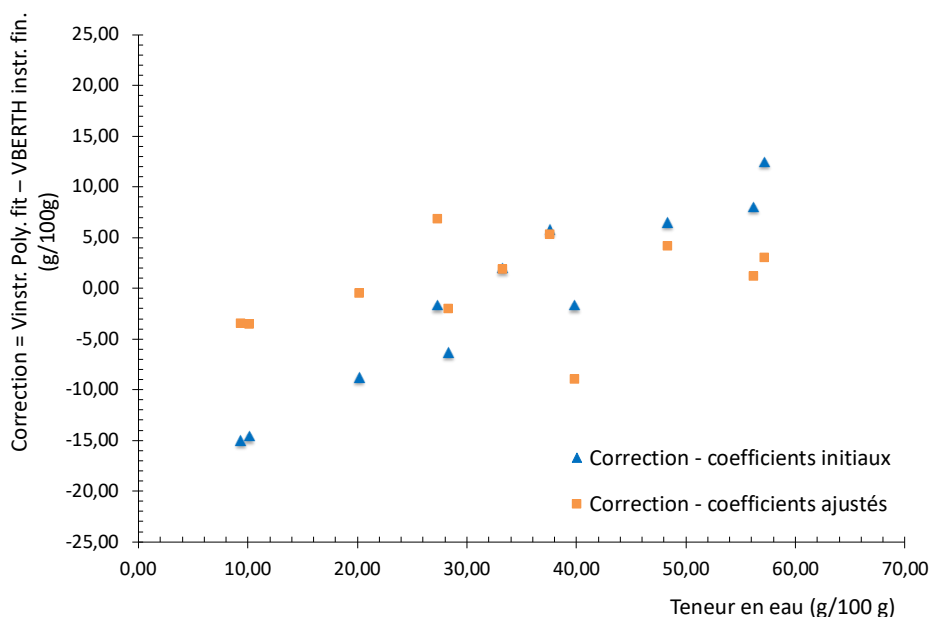


Figure 119 : Courbes de correction avec les coefficients initiaux et avec les coefficients finaux.

Les résultats de la campagne de mesure recommandent vivement d'ajuster l'instrument en ligne en utilisant ce nouvel ensemble de coefficients afin d'améliorer la précision et de garantir la traçabilité au Système international d'unités (SI).

7.2.6. Analyse d'incertitudes

Dans le cadre d'un étalonnage du système en ligne, une analyse d'incertitude doit être réalisée. L'incertitude inclut à la fois la contribution d'incertitude de l'étalon de transfert ainsi que des composantes d'incertitude supplémentaires, telles que l'homogénéité de l'échantillon et la régression entre la référence et le système en ligne.

L'incertitude de mesure de l'étalon de transfert fixe la limite inférieure pour atteindre une incertitude de calibration dans la chaîne de calibration. L'analyse d'incertitude se concentre principalement sur les paramètres électromagnétiques associés aux mesures obtenues à l'aide du VNA, ainsi que sur les contributions des lignes coaxiales et de la cavité résonante. Cependant, l'incertitude globale sur la mesure du décalage de fréquence ne dépasse pas l'incertitude relative élargie de 4 % (par rapport au décalage de fréquence). En prenant également en compte l'incertitude liée à la valeur de référence fournie par le DTI, les données expérimentales peuvent être présentées comme suit (Tableau 41).

Tableau 41 : Valeur de référence obtenue au DTI et son incertitude associée, décalage de fréquence dans la cavité résonante et son incertitude associée.

| | Boite | V _{ref.} (DTI) | | Cavité résonante | |
|------------|-------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | Teneur en eau | U _{k=2} | Δf | U _{k=2} |
| | | g/100 g | g/100 g | GHz | GHz |
| Réf. Boite | 10 | 11.26 | 0.28 | 0.02705 | 0.0011 |
| | 9 | 9.53 | 0.25 | 0.02445 | 0.0010 |
| | 7 | 24.09 | 0.56 | 0.08614 | 0.0034 |
| | 5 | 28.8 | 0.58 | 0.09019 | 0.0033 |
| | 4 | 35.85 | 0.84 | 0.11027 | 0.0036 |
| | 3 | 34.09 | 0.76 | 0.12947 | 0.0044 |
| | 2 | 43.94 | 0.78 | 0.14019 | 0.0052 |
| | 12 | 56.97 | 0.97 | 0.25912 | 0.0056 |
| | 11 | 56.1 | 1.14 | 0.24792 | 0.0104 |
| Inc. boite | 8 | 19.4 | 1.22 | 0.06013 | 0.0099 |
| | 1 | 48.53 | 0.47 | 0.18650 | 0.0024 |

Comme expliqué précédemment, le modèle empirique a été déterminé à l'aide de la méthode des moindres carrés ordinaires. En combinant les incertitudes présentées dans le Tableau 41, l'incertitude élargie liée à l'étalonnage peut être calculée comme suit, à partir du logiciel *M-CARE*.

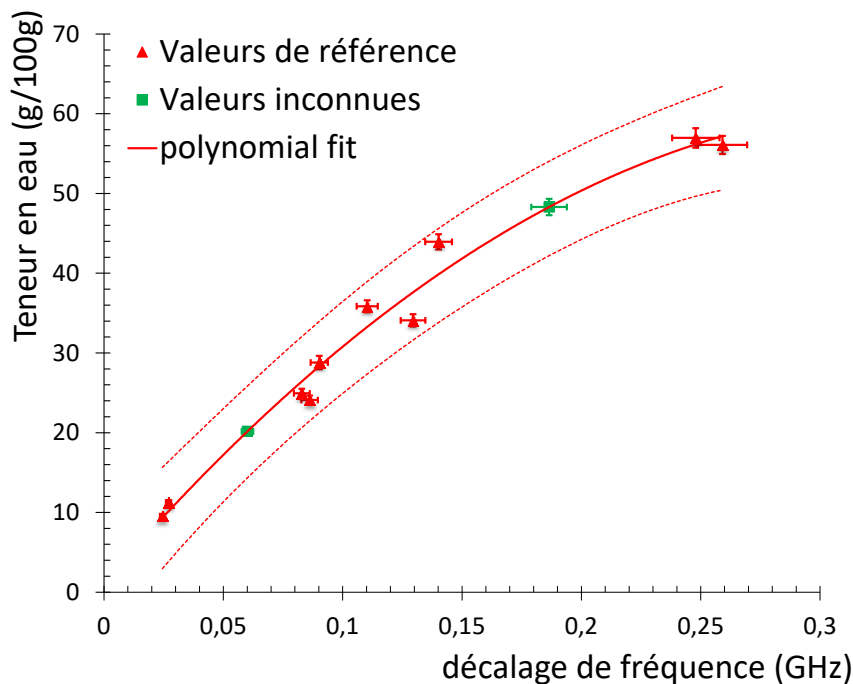


Figure 120 : Incertitude élargie liée à la courbe d'étalonnage pour le système MW à la centrale CHP.

7.3. Conclusion

En conclusion, ce travail présente un schéma complet de traçabilité pour obtenir l'étalonnage d'un système de mesure de la teneur en eau en ligne dans une centrale de cogénération (CHP). Le schéma de traçabilité peut être réalisé soit directement via une référence primaire, soit par le biais d'un étalon de transfert. Les mesures en ligne présentent des avantages considérables par rapport aux mesures manuelles traditionnelles basées sur le séchage. En effet, les mesures sont très rapides et les résultats peuvent ainsi être utilisés comme données d'entrée pour le contrôle des chaudières. De plus, il est possible d'effectuer un grand nombre de mesures et de mesurer ainsi une grande partie du biocarburant. L'effort requis pour un échantillonnage précis dans le cas de la cavité résonante est alors considérablement réduit.

Conclusion Générale

Le système de transfert secondaire développé dans ce mémoire utilise la méthode des perturbations de cavité pour quantifier l'humidité dans les matériaux solides. Cette méthode repose sur l'utilisation de microondes, ce qui permet de développer une technique portable et non destructive.

L'objectif principal de ces travaux était de trouver une méthode efficace pour mesurer l'humidité dans les matériaux solides. Les méthodes traditionnelles de mesure de l'humidité, telles que la pesée ou l'utilisation de capteurs d'humidité, peuvent être limitées dans certains cas, notamment lorsque la mesure doit être effectuée sans endommager le matériau.

Pour atteindre cet objectif, deux cellules de mesure de constante diélectrique, développées au *LNE-CETIAT*, ont été étudiées et caractérisées. La première cellule est de type ligne coaxiale. Elle a été validée pour des mesures diélectriques de liquides ainsi que de solides. Cette cellule permet de mesurer la permittivité diélectrique complexe dans la bande de fréquences comprise entre [10 MHz et 3,4 GHz]. Une approche d'estimation des incertitudes de mesure a été réalisée en se basant sur le *Guide Euramet 12* ainsi que sur le *GUM*. Des limites d'utilisation de cette cellule ont été identifiées en termes de la fréquence de fonctionnement maximale, de la taille du porte échantillon utilisé ainsi que du matériau testé. Une deuxième cellule de type cavité résonante a été aussi développée au *LNE-CETIAT*. Cette cellule résonante a été validée avec des caractérisations de matériaux liquides de référence ainsi que des matériaux solides. Cette cavité permet de mesurer la permittivité diélectrique à une seule fréquence. Des difficultés en termes de remplissage du porte échantillon ont été rencontrées avec des produits hétérogènes tels que des granulés et de plaquettes du bois. Un étalonnage de cette cavité, par rapport à la cellule coaxiale, a été réalisé, en utilisant des matériaux de référence stables, afin de réaliser de mesure diélectrique.

Trois méthodes primaires ont été étudiées et développées pour mesurer avec précision la teneur en eau ou l'humidité : la méthode de la perte au séchage, la titration Karl Fischer coulométrique et l'analyse thermo-coulométrique à partir de l'électrolyse de l'acide phosphorique issu de la combinaison de la vapeur d'eau et du pentoxyde phosphorique. Une validation métrologique des paramètres de système de la mesure a été réalisée dans le cas des techniques électrolytes. Nous avons également préparé et amélioré des bilans d'incertitude pour chacune de ces méthodes. L'innovation de ce travail était la validation de ces techniques pour la mesure traçable de l'humidité au SI à partir des comparaisons inter et intra laboratoires.

Tout ce travail avait des objectifs d'utilisations et d'applications industriels pour effectuer des diagnostics en lignes de teneurs en eau dans des bio-carburants solides

principalement. Dans ces objectifs, nous avons pu établir des courbes d'étalonnage pour des matériaux réels. Pour cela, la méthode développée a consisté à mesurer en parallèle le décalage de la fréquence de résonance et à déterminer la teneur en eau en utilisant l'une des techniques primaires. A titre d'exemple, nous avons étudié les deux matériaux suivants : des granulés de bois (*Wood pellets*) et des plaquettes de bois (*Wood chips*). Dans le cas de des granulés de bois, les échantillons ont été humidifiés avec cinq niveaux d'humidité différents en utilisant les solutions salines saturées et les conditions environnantes du laboratoire et une courbe d'étalonnage dans la bande de la teneur en eau allant de 4 à 9 g/100g a été déterminée. Par contre, dans le cas de plaquettes de bois, la préparation des échantillons a été effectuée par le laboratoire DTI au Danemark et les mesures diélectriques ont été réalisées dans les conditions industrielles du site de Verdo, toujours au Danemark. La courbe d'étalonnage, déterminée dans la bande d'humidité [10 % - 60 %], peut être utilisée pour étalonner le système d'analyse d'humidité Berthold utilisé sur le site de Verdo. Dans les deux cas, les résultats montrent la possibilité d'établir une relation empirique entre le paramètre diélectrique et la teneur en eau.

Ce travail s'inscrit donc parfaitement dans l'actualité avec le souci permanent de la réduction de l'empreinte carbone et d'augmenter le rendement énergétique afin d'optimiser les combustions pour diminuer les volumes de carburant utilisés. Déjà, le fait de privilégier les biocarburants par rapport aux carburants classiques issus de matériaux fossiles permet de prendre en compte la notion de préservation de l'environnement et certainement de réduire l'empreinte carbone de la production de ces carburants. Cependant, un des soucis majeurs de ces biocarburants solides est la présence d'eau pouvant réduire d'une manière substantielle le rendement énergétique. Être capable de détecter, de mesurer et de monitorer en temps réel la présence d'eau reste, un vrai challenge actuellement.

Dans ce contexte, ce travail a permis d'une part d'apporter des réponses et des solutions techniques à ce problème de monitoring bien spécifique de l'eau dans les biocarburants solides. D'autre part, ces travaux se divisent en deux axes principaux. Le premier axe consiste à améliorer la fiabilité des techniques industrielles afin de créer des systèmes robustes capables de supporter une utilisation intensive en milieu industriel, notamment dans le cadre d'une intégration dans une chaîne de production. Le deuxième axe s'oriente vers l'intégration informatique de la prise en compte des incertitudes dans les programmes de contrôle du système technologique et du traitement des données terrain.

Bibliographie

1. Cosima Hirschberg, Changquan Calvin Sun, Jens Risbo, Jukka Rantanen. «Effects of Water on Powder Flowability of Diverse Powders Assessed by Complimentary Techniques. », Journal of Pharmaceutical Sciences, 108 (8) : 2613-2620, 2019. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2019.03.012>.
2. M. Dell'Isola, F. R. d'Ambrosio Alfano, G. Giovinco, E. Ianniello. «Experimental Analysis of Thermal Conductivity for Building Materials Depending on Moisture Content. », Int J Thermophys, 33 : 1674-1685, 2012. DOI:[10.1009/s10765-012-1215-z](https://doi.org/10.1009/s10765-012-1215-z)
3. M.N. Amin, M.A. Hossain, K.C. Roy. «Effects of moisture content on some physical properties of lentil seeds. », Journal of Food Engineering, 2003. DOI : [10.1016/j.jfoodeng.2003.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.12.006)
4. Vivek Garg, S. S. Mallick, P. García-Triñanes, R. Berry. « An investigation into the flowability of fine powders used in pharmaceutical industries. », Powder Technology, 2018. Doi : [10.1016/j.powtec.2018.06.014](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.06.014)
5. Zou Y, Brusewitz GH. «Flowability of uncompacted marigold powder as affected by moisture content. », Journal of Food Engineering, 55 (2) :165-171, 2002. Doi :[10.1016/S0260-8774\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00060-2).
6. C P Watling, J A Elliott, C Scruton, R E Cameron. « Surface modification of lactose inhalation blends by moisture. », International Journal of Pharmaceutics, 391 (1-2) : 29-37,2010. DOI : [10.1016/j.ijpharm.2010.02.011](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.02.011).
7. Charlotte Abelé, Bernard Abraham, Jean-Luc Salagnac, José Fontan, Daniel Quenard, Stéphane Gilliot, Claude Pompéo. « Transferts d'humidité à travers les parois - Évaluer les risques de condensation. » Guide technique, CSTB le future en construction, Septembre 2009.
8. M. Mathlouthi, « Food Packaging and Preservation. » Elsevier Applied Science, 1986.
9. A. Hola, «Measuring of the moisture content in brick walls of historical buildings – the overview of methods., IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 251, (012067), 2017. DOI : [10.1088/1757-899X/251/1/012067](https://doi.org/10.1088/1757-899X/251/1/012067).
10. D. Černý, J. Malaťák and J. Bradna. «Influence of biofuel moisture content on combustion and emission characteristics of stove. », Agronomy Research, 14(3): 725–732, 2016.
11. Nicoleta Ungureanu, Valentin Vladut, Gheorghe Voicu, Mirela-Nicoleta Dinca, Bianca-Stefania Zabava. «Influence Of Biomass Moisture Content on Pellet Properties – Review. » Engineering For Rural Development, 2018. DOI : [10.22616/ERDev2018.17.N449](https://doi.org/10.22616/ERDev2018.17.N449)
12. 17225-1, NF EN ISO, «Biocombustibles solides - Classes et spécifications des combustibles - Partie 1 : exigences générales.», 2014.
13. Jenny Nyström, Apid, «Measurements of the Moisture Content of Biofuel. », Mälardalen University Press Dissertations, 2006.
14. Robert Samuelsson, Sylvia H. Larsson, Mikael Thyrel, Torbjörn A. Lestander. «Moisture content and storage time influence the binding mechanisms in biofuel

- wood pellets. », *Applied Energy*, 99: 109-115, 2012. DOI : [10.1016/j.apenergy.2012.05.004](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.004).
15. Yan Huang, Michael Finell, Sylvia Larsson, Xiaohong Wang, Jili Zhang, Rui Wei, Ling Liu « Biofuel pellets made at low moisture content - Influence of water in the binding mechanism of densified biomass. », *Biomass and Bioenergy*, 98, 2017. ISSN : 0961-9534.
 16. Peitao Zhao, Yafei Shen, Shifu Ge, Zhenqian Chen, Kunio Yoshikawa. « Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. », *Applied Energy*, 131, 2014. DOI : [10.1016/j.apenergy.2014.06.038](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.038).
 17. Jean Dubois, Jean-Marc Paindavoine, « Humidité dans les solides, liquides et gaz. », *Technique de l'ingénieur*, 1982.
 18. P A Carroll, S A Bell, « Needs for NMS support for measurements of moisture in materials. », *NPL Report Eng 7*, 2008.
 19. Robert Bunsen, « A volumetric method of wide application. » Vol. 86. 265 vols. *Ann. Chern.*, 1853.
 20. Peter Bruttel, Regina Schlink. « Water Determination by Karl Fischer Titration. », *Metrohm Ltd.*, 2006.
 21. Cosimo A. De Caro, Albert Aichert. « Coulometric Karl Fischer Titration. », *Switzerland*. 2017.
 22. M. Koch, S. Tenbohlen, J. Blennow, I. Hoehlein. «Reliability and Improvements of Water Titration by the Karl Fischer Technique. », (15th ISH), 2007.
 23. Mohamed Wajdi Ben. Ayoub, « Dispositifs de mesure de constantes diélectriques dans les matériaux humides. Vers une meilleure traçabilité de la mesure de l'humidité des solides. », *Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université*, 2018.
 24. K. F. A., « Coulometric reagent generation. » US2900317 A, 18-Aug-1959. Duval, D Adrian Alexander L
 25. L. Duval, D Adrian Alexander, « Method of and means for preventing sweating of glass of refrigerating cases and the like. », US1913702A, 13-06-1933.
 26. F. A. KEIDEL, «Apparatus for Water Determination. », US2830945, 15 April 1958.
 27. C. E. BERRY, «Electrolytic Cell. », US2993853, 25 July 1961Berghof.
 28. Berghof, «easyH2O System for Chemical-Free, Thermo-Coulometric Water Detection. », *User manuel, Berghof*, 2004.
 29. Ghenadii Korotcenkov, «Handbook of Humidity Measurement Methods, Materials and Technologies Vol. 1: Spectroscopic Methods of Humidity Measurement.», *CRC Press Taylor & Francis Group, s.d.*, 2018.
 30. Klaus Kupfer, «Electromagnetic Aquametry - Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances. » (Ed.), *Germany: Springer Berlin Heidelberg New York, s.d.*, 2004.
 31. Magali Deleu, B. Wathelet, Robert Brasseur, M Paquot. «Aperçu des techniques d'analyse conformationnelle des macromolécules biologiques.» (*Biotechnology, Agronomy and Society and Environmen*) 2, n° 4 (1998).
 32. Purcell EM., *Research in nuclear magnetism. Nobel Lectures, Physics 1942-1962*, 1952.
 33. Celine Perez, «Occipital brain damage in visual processing. Behavioral and functional (fMRI) approaches of cortical reorganization. » *Thèse de doctorat*, 2006.

34. Jr. Schwenker, Robert F., Thermal Analysis V1: Instrumentation, Organic Materials, and Polymers. Massachusetts: Second International Conference on Thermal Analysis, 1968.
35. S.Dumas. «Analyse Thermique Differentielle (ATD).» s.d., 69-78.
36. Saannibe Ciryle. Some, Comportement thermomecanique des enrobes tieses et de l'interface bitume-granulat. THÈSE DE DOCTORAT, École Polytechnique de l'Université de Nantes, 2012.
- Juyoung Oh, Seung-gyo Jang, Jack J. Yoh. «Towards understanding the effects of heat and humidity on ageing of a NASA standard pyrotechnic igniter. », (Nature, Scientific reports) July 2019. DOI : [10.1038/s41598-019-46608-8](https://doi.org/10.1038/s41598-019-46608-8).
37. Pozar. D., «Microwave Engineering. », (John Wiley & Sons, Inc) 2012.
38. Martin G. Broadhurs, Anthony J. Bur. «Two-Terminal Dielectric Measurements Up to 6×10^8 Hz. » (Journal Of Research of the National Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation) 69C, n° 3 (July - September 1965.).
39. W. J. K. Raymond, C. K. Chakrabarty, G. C. Hock, A. B. Ghani. «Complex permittivity measurement using capacitance method from 300 kHz to 50 MHz.», (Measurement) 46, n° 10 (December 2013): 3796-3801. Doi : [10.1016/j.measurement.2013.06.039](https://doi.org/10.1016/j.measurement.2013.06.039).
40. Georgin E., Rochas JF., Hubert S., Achard P., Ben Ayoub MW. «First steps in development of a new transfer standard, for moisture measurement, based on radio-frequency wave and micro-wave. » (EDP Sciences) 2015. DOI : [10.1051/metrology/20150015008](https://doi.org/10.1051/metrology/20150015008).
41. S. O. Nelson, K. C. Lawrence, C. V. K. Kandala. Parallel-plate impedance sensing of moisture content in single seeds and grain kernels. IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, 1993, 56-58.
42. C. V. K. Kandala, S. O. Nelson, K. C. Lawrence. Determining moisture content in small wheat samples by dual-frequency RF impedance sensing. Michigan: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 1996. DOI : [10.13031/2013.27610](https://doi.org/10.13031/2013.27610).
43. I. L. Al-Qadi, O. A. Hazim, W. Su, S. M. Riad. «Dielectric properties of portland cement concrete at low radio frequencies. » (Journal of Materials in Civil Engineering) 7, n° 3 (Aug 1995): 192-198. Doi : [10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1995\)7:3\(192\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1995)7:3(192)).
44. Jindrich MUSIL, Frantisek ZACEK. Microwave Measurements of complex permittivity by free space methods and their application. Elsevier, 1986. [1986STIA...8720354M](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-87203-5(40001-1)).
45. L.F.Chen, C.K.Ong, C.P.Neo, V. V. Varadan, V. K. Varadan. Microwave Electronics - Measurement and Materials Characterization. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
46. Mourad ADOUS, «Caractérisation Électromagnétique Des Matériaux Traités De Génie Civil Dans La Bande De Fréquences 50 Mhz - 13 Ghz.» Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, Octobre 2006.
47. David M. Pozar, Microwave Engineering. 4th Edition. University of Massachusetts at Amherst: John Wiley & Sons, 2004.
48. Eric J. Vanzura, Richard G. Geyer, IVMichael D. Janezic. The NIST 60-Millimeter Diameter Cylindrical Cavity Resonator: Performance Evaluation for Permittivity Measurements. National Institute of Standards and Technology Technical Note 1354, August 1993.

49. N. Kittiamornkul, K. Chamnongthai, K. Jirasereeamornkul, K. Higuchi. «A System of Microwave Cylindrical Cavity Resonator for Granular Material Dielectric Measurement using Two Waveguide Transmitters. » (SICE Annual Conference 2010 - IEEE) August 2010.
50. AREF ASGHARI, Fluid and Microfluidic Dielectric Measurement Using a Cavity Perturbation Method at Microwave C-Band. San Antonio: The University of Texas, December 2015.
51. Johan C-E Sten, Paivi K Koivisto. «Determining both the permittivity and the permeability of small samples using cavity perturbation method. » (Iop Publishing Measurement Science and Technology) 20 (2009). Doi : [10.1088/0957-0233/20/5/057001](https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/5/057001).
52. Binshen Meng, John Booske, Reid Cooper. «Extended Cavity Perturbation Technique to Determine the Complex Permittivity of Dielectric Materials. » (IEEE Transactions on Instrumentations and Measurement) 48, n° 6 (December 1999): 1031 – 1037.
53. Miao P., Bell S.A., Ruja, M., Mugurel G., McIlroy C. Report on literature review of recent development in loss on drying method for moisture determination. NPL REPORT ENG 52, 2014. URL : <http://eprintspublications.npl.co.uk/id/eprint/6176>.
54. Carroll P.A., Bell S.A., Stevens M. Calibration issues for measurement of moisture in materials. NPL Report ENG 21, 2010. URI : <http://eprintspublications.npl.co.uk/id/eprint/4563>.
55. BIOFMET. s.d. www.biofmet.eu.
56. Markus Zeier, Djamel Allal, Rolf Judaschke. Guidelines on the Evaluation of Vector Network Analysers (VNA). EURAMET Calibration Guide No. 12, EURAMET, 2018.
57. A. Henze, N. Tempone, G. Monasterios, H. Silva. «Incomplete 2-Port Vector Network Analyzer Calibration Methods. » july 2014.
58. J.P., IDE. «International Comparison GT-RF/83-4: Measurement of Scattering Coefficients Over the Band 2 18 GHz (CEM.RF-K5. a), Final Report. » juillet 1999.
59. RÜFENACHT J. et al., «EUROMET.EM.RF-S16 Final Report, Comparison of scattering parameter measurements in the coaxial 2.4 mm line system. » Novembre 2004.
60. Christopher Ei. «Final report on key comparison CEM.RF-K5b.CL (GT-RF/92-3): Scattering coefficients by broad-band methods, 2–18 GHz, Type N connector. » 2010. DOI : [10.1088/0026-1394/54/1A/07017](https://doi.org/10.1088/0026-1394/54/1A/07017).
61. Djamel ALLAL, Alexis LITWIN. «Equivalence of two vector network analysers for the traceability of S parameters. » Revue Française De Métrologie 4, n° 12 (2007).
62. T. Reichel, R. H. Judaschke, F. Rausche. «Effect of Uncorrected Test Port Match of a Vector Network Analyzer on the Transmission Coefficient Gained after SOLT Calibration. » CPEM conference, 2018.
63. K. Yhland, J. Stenarson. «A Simplified Treatment of Uncertainties in Complex Quantities. » (Conference on Precision Electromagnetic Measurements) 2004.
64. Hoffmann, Johannes. «Errors in the Ripple Technique due to Pin Gap. » (Electronic document) 2016.
65. Hall., B. D. « On the expression of measurement uncertainty for complex quantities with unknown phase. » (Metrologia) 48 (2011): 324 – 332. Doi : [10.1088/0026-1394/48/5/013](https://doi.org/10.1088/0026-1394/48/5/013).

66. Hall, B. D. «Evaluating the measurement uncertainty of complex quantities: a selective review. » (Metrologia) 53, n° S25 (2016). DOI : [10.1088/0026-1394/53/1/S25](https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1/S25).
67. JCGM members, international vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). JCGM, 2012.
68. G. Roussy, J. A. Pearce. Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields: Physical and Chemical Processes. Wiley, July 1995.
69. A. M. Nicolson, G. F. Ross. «Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques. » (IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement) 19, n° 4 (1970): 377–382.
70. Doudou Ba, Pierre Sabouroux. «EpsiMu A toolkit for permittivity and permeability measurement in microwave domain at real time of all materials: Applications to solid and semisolid materials. » (Microwave and Optical Technology Letters) 52, n° 12 (2010). DOI : [10.1002/mop.25570](https://doi.org/10.1002/mop.25570).
71. Andrew P Gregory, R. N. Clarke. «Tables of the Complex Permittivity of Dielectric Reference Liquids at Frequencies up to 5 GHz. » (National Physical Laboratory) 2012.
72. A. A. Maryott, E. R. Smith, and National Bureau of Standards. «Table of dielectric constants of pure liquids. » (National Bureau of Standards) 1951.
73. Baker-Jarvis, J., M. D. Janezic, J. H. J. Grosvenor, R. G. Geyer. Transmission/reflection and short-circuit line methods for measuring permittivity and permeability. NIST Technical Note 1355, 1993.
74. De John Michael Hammersley, David Christopher Hands comb. Monte Carlo Methods. Chapman and Hall, 1964.
75. Chan, Wai Kin (Victor). Theory and Applications of Monte Carlo Simulations. Intech Open, 2013.
76. BIPM. «GUM, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure.» 2008.
77. Baker-Jarvis, J., et al. «Dielectric characterization of low-loss materials a comparison of techniques. » (IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation) 5, n° 4 (1998): 571 - 577.
78. Baker-Jarvis, J., M. D. Janezic, B. Riddle, C. L. Holloway, N. G. Paulter, and J. E. Blendell. Dielectric and conductor-loss characterization and measurements on electronic packaging materials. NIST Tech. Note 1520, 2001.
79. Sheen, Jyh. «Study of Microwave Dielectric Properties Measurements by Various Resonance Techniques. » (Measurement) 37, n° 2 (2005): 123-130. Doi : [10.1016/j.measurement.2004.11.006](https://doi.org/10.1016/j.measurement.2004.11.006).
80. Isabelle Polaerta, Nassima Benamaraa, Junwu Taob, Tan-Hoa Vuongb, Marc Ferratoc, Lionel Estela. «Dielectric properties measurement methods for solids of high permittivities under microwave frequencies and between 20 and 250 °C.» (Chemical Engineering and Processing: Process Intensification) 122 (2017): 339–345.
81. Tong Deng, Abdullah M. Alzahrani, Michael S. Bradley. «Influences of environmental humidity on physical properties and attrition of wood pellets. » (Fuel Processing Technology) 185 (March 2019): 126-138.
82. S. Ray, J. Behari. «Microwave absorption in lossy liquids. » (Physics in Medicine and Biology) 31, n° 9 (1986): 1031–1040.
83. Fischer, K. «A new method for the volumetric determination of the water content of liquids. » 48 (1935): 394–396.
84. 899 Coulometer. Mode d'emploi, Suisse: Metrohm AG, 2020-02-25.

85. Metrohm. 860 KF Thermoprep. Mode d'emploi, Suisse: Metrohm AG, 07-2011.
86. M. Heinonen, S. Bell, B.I. Choi, G. Cortellessa, V. Fernicola, E. Georgin, D. Hudoklin, G.V. Ionescu, N. Ismail, T. Keawprasert, M. Krasheninina, R. Aro, J. Nielsen, S.O.G. Aytekin, P. Osterberg, J. Skabar, R. Strnad, *Int. J. «New primary standards for establishing SI traceability for moisture measurements in solid materials.»* (International journal of thermophysics) 39, n° 22 (2018).
87. Ich Harmonised Guideline Validation of Analytical Procedures Q2(R2). International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use, 2022.
88. Rudolf Aro, «Implementation of primary methods for the measurement of moisture content in solids. » Master's thesis, 2017. DOI : [10.1007/s10765-021-02796-y](https://doi.org/10.1007/s10765-021-02796-y).
89. F. Rolle, G. Beltramino, V. Fernicola, M. Segal, A. Verdoja. «Metrologically Traceable Determination of the Water Content in Biopolymers: Inrim Activity. » (International Journal of Thermophysics) 38, N° 3 (2017).
90. Rudolf Aro, Mohamed Wajdi Ben Ayoub, Ivo Leito, Éric Georgin, Benoit Savanier. «Calibration and Uncertainty Estimation for Water Content Measurement in Solids. » (International Journal of Thermophysics) 42, n° 42 (2021). Doi : [10.1007/s10765-016-2170-x](https://doi.org/10.1007/s10765-016-2170-x)
91. Rudolf Aro, Mohamed Wajdi Ben Ayoub, Ivo Leito, Éric Georgin. «Moisture in Solids: Comparison Between Evolved Water Vapor and Vaporization Coulometric Karl Fischer Methods. » (International Journal of Thermophysics) 41, n° 113 (2020). DOI : [10.1007/s10765-021-02796-y](https://doi.org/10.1007/s10765-021-02796-y).
92. J. Kragten, «Tutorial review. Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique. » (Analyst) 10 (1994).
93. Afnor, Boutique. «NF X 15-119 : Mesure de l'humidité de l'air - Générateurs d'air humide à solutions salines pour l'étalonnage des hygromètres. » Norme française, 1999.
94. Bell S, Aro A, Arpino F, Aytekin S, Cortellessa G, Dell'Isola M, Ferenčíková Z, Fernicola V, Gavioso R, Georgin E, Heinonen M, Hudoklin D, Jalukse L, Karaböce N, Leito I, Mäkynen A, Miao P, Nielsen J, Nicolescu I, Rudolfová M, Ojanen-Saloranta M, Österber. «Metefnet: Developments in Metrology for Moisture in Materials. » (17th International Congress of Metrology - EDP Sciences) 17th (2015).DOI : [10.1051/metrology/20150015003](https://doi.org/10.1051/metrology/20150015003).
95. Peter Friis, Jan Nielsen. «SI-Traceable Water Content Measurements in Solids, Bulks, and Powders. » (International Journal of Thermophysics) 39, n° 1 (2018), Doi : [10.1007/s10765-017-2325-4](https://doi.org/10.1007/s10765-017-2325-4).
96. P. F. Østergaard and J. Nielsen, "SI-Traceable water content measurements in solids, bulks, and powders," *Int J Thermophys*, vol. 39, no. 1, pp. 1-13, 2018.
97. D. M. T. Cetiati, "M-Care Modélisation des résultats d'étalonnage," 2013. [Online]. Available: <https://www.cfmetrologie.com/fr/modelisation-des-resultats-d-etallonage>.

ANNEXES

A. Méthode du tableur pour calculer

l'incertitude de mesure : Matrice de Kragten

Le tableur de Kragten est un outil de calcul qui permet de simplifier les calculs de l'incertitude-type-composée. C'est une méthode de résolution numérique des dérivées partielles, il suffit de connaître la formule de calcul utilisée pour déduire le résultat final (y compris tous les facteurs de corrections ou d'influence), les valeurs numériques des paramètres ainsi que leurs incertitudes-types.

Pour l'expression de $u(y(X_1, X_2 \dots X_n))$ l'incertitude type-composé s'écrit de la façon suivante:

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} u(x_i, x_k) \right)^2}$$

À condition que $y(X_1, X_2 \dots X_n)$ soit une fonction linéaire où $u(x_i)$ soit considérée faible par rapport à x_i , les dérivées partielles peuvent être simplifiées approximativement en :

$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial x_i} &\approx \frac{\Delta y}{\Delta X_i} \\ u(X_i) &= \Delta X_i \\ \frac{\partial y}{\partial x_i} &\approx \frac{y(X_i + u(X_i)) - y(X_i)}{u(X_i)} \end{aligned}$$

En multipliant par $u(X_i)$ afin d'obtenir l'incertitude $u(y, X_i)$, on aura :

$$u(y, X_i) \approx y(X_1, X_2, (X_i + u(X_i)), \dots X_n) - y(X_1, X_2 \dots X_n)$$

Les étapes suivantes doivent être suivies afin d'élaborer le tableur de Kragten dans le cas d'un résultat y en fonction des paramètres p, q, et r:

1. Entrer les valeurs de p, q, etc. ainsi que la formule permettant de calculer y dans la colonne A. Copier la colonne A dans les colonnes suivantes (nombre de colonnes égale au nombre des lignes et celui des composantes d'incertitudes). Placer les incertitudes-types sur la ligne 1 comme les montre la Figure 121.
2. Ajouter ensuite diagonalement u(p) à p, u(q) à q ainsi de suite (Figure 122), la cellule B8 devient alors f(p+u(p), q, r, ...) appelé f(p', q, r,..) sur le Figure 123.
3. Sur la ligne 9 soustraire les données de la ligne 8 de A8 (formule brute) on obtient alors les valeurs de $u(y, p) = f(p+u(p), q, r, ..) - f(p, q, r, ..)$ etc. (voir Figure 123).

4. Afin d'obtenir l'incertitude-type composée sur y , faire la racine de la somme quadratique des $u(y, p)$, $u(y, q)$ etc. (voir Figure 123).

| | A | B | C | D | E |
|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | | $u(p)$ | $u(q)$ | $u(r)$ | $u(s)$ |
| 2 | | | | | |
| 3 | p | p | p | P | p |
| 4 | q | q | q | Q | q |
| 5 | r | r | r | R | r |
| 6 | s | s | s | S | s |
| 7 | | | | | |
| 8 | $y = f(p, q, \dots)$ | $y = f(p, q, \dots)$ | $y = f(p, q, \dots)$ | $y = f(p, q, \dots)$ | $Y = f(p, q, \dots)$ |
| 9 | | | | | |
| 10 | | | | | |
| 11 | | | | | |

Figure 121 : Méthode de Kragten - Étape 1.

| | A | B | C | D | E |
|----|----------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | | $u(p)$ | $u(q)$ | $u(r)$ | $u(s)$ |
| 2 | | | | | |
| 3 | p | $p + u(p)$ | p | P | p |
| 4 | q | q | $q + u(q)$ | Q | q |
| 5 | r | r | r | $r + u(r)$ | r |
| 6 | s | s | s | s | $s + u(s)$ |
| 7 | | | | | |
| 8 | $y = f(p, q, \dots)$ | $y = f(p', \dots)$ | $y = f(\dots q', \dots)$ | $y = f(\dots r', \dots)$ | $Y = f(\dots s', \dots)$ |
| 9 | | $u(y, p)$ | $u(y, q)$ | $u(y, r)$ | $u(y, s)$ |
| 10 | | | | | |
| 11 | | | | | |

Figure 122 : Méthode de Kragten - Étape 2.

| | A | B | C | D | E |
|----|----------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | | $u(p)$ | $u(q)$ | $u(r)$ | $u(s)$ |
| 2 | | | | | |
| 3 | p | $p + u(p)$ | p | P | p |
| 4 | q | q | $q + u(q)$ | Q | q |
| 5 | r | r | r | $r + u(r)$ | r |
| 6 | s | s | s | S | $s + u(s)$ |
| 7 | | | | | |
| 8 | $y = f(p, q, \dots)$ | $y = f(p', \dots)$ | $y = f(\dots q', \dots)$ | $y = f(\dots r', \dots)$ | $y = f(\dots s', \dots)$ |
| 9 | | $u(y, p)$ | $u(y, q)$ | $u(y, r)$ | $u(y, s)$ |
| 10 | $u(y)$ | $u(y, p)^2$ | $u(y, q)^2$ | $u(y, r)^2$ | $u(y, s)^2$ |
| 11 | | | | | |

Figure 123 : Méthode de Kragten - Étape 3.

B. Résultats *LoD* obtenus lors de la *CIL*

La teneur en humidité de 10 échantillons de granulés du bois a été déterminée lors de la comparaison *CIL* (chapitre 6) et l'ensemble des résultats obtenus au CETIAT sont regroupés au niveau du Tableau 42, ci-dessous présenté.

Tableau 42 : résultats *LoD* obtenus lors de la *CIL*.

| Nr | Teneur en Humidité (M_{ar} %) | | Date de mesure | Conditions d'ambiance | | | Commentaire |
|----|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|
| | Valeur estimée (g/100g) | Incertitude élargie (k=2)(g/100g) | | Température (°C) | Humidité (rh%) | Pression (hPa) | |
| 1 | 6,04 | 0,26 | 25/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50 %rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 2 | 6,03 | 0,26 | 25/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50 %rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 3 | 6,04 | 0,26 | 25/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50 %rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 4 | 6,04 | 0,26 | 25/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 5 | 6,03 | 0,26 | 27/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 6 | 6,02 | 0,26 | 27/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 7 | 6,02 | 0,26 | 27/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 8 | 6,02 | 0,26 | 03/08/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 9 | 6,01 | 0,26 | 03/08/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |
| 10 | 6,02 | 0,26 | 03/08/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse moyenne de l'échantillon=20 g |

Le Tableau 43 ci-dessous regroupe l'ensemble des composantes d'incertitude et les incertitudes-types relatives à ceux-ci.

Tableau 43 : composantes d'incertitudes *LoD*.

| COMPOSANTE | | | | | | | |
|------------|------------------------------|------------------|-------|----------------------------|---------------|---------------------|----------------------------|
| Nr | Description | Incertitude-type | Unité | Coefficient de sensibilité | | Loi de distribution | Information complémentaire |
| 1 | Étalonnage | 3,48E-04 | g | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Loi normale | Masse humide |
| 2 | Dérive | 1,15E-04 | g | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse humide |
| 3 | Mesures expérimentales | 1,87E-04 | g | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Écart-type exp. | Masse humide |
| 4 | Résolution | 2,89E-05 | g | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse humide |
| 5 | Modélisation de l'étalonnage | 8,12E-05 | g | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse humide |

| | | | | | | | |
|----|--|----------|----------|-----------|---------------|-----------------|--------------|
| 6 | Répétabilité | 1,10E-05 | µg | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Écart-type exp. | Masse humide |
| 7 | Non-corrrection de poussée d'Archimède | 8,12E-03 | µg | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse humide |
| 8 | Environnement | 6,93E-06 | µg | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse humide |
| 9 | Excentration | 8,16E-05 | µg | 1,81E+00 | % M_{ar} /g | Triangulaire | Masse humide |
| 10 | Étalonnage | 3,42E-04 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Loi normale | Masse sec |
| 11 | Dérive | 1,15E-04 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse sec |
| 12 | Mesures expérimentales | 1,87E-04 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Écart-type exp. | Masse sec |
| 13 | Résolution | 2,89E-05 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse sec |
| 14 | Modélisation de l'étalonnage | 8,12E-05 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse sec |
| 15 | Répétabilité | 1,10E-05 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Écart-type exp. | Masse sec |
| 16 | Non-corrrection de poussée d'Archimède | 7,94E-03 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse sec |
| 17 | Environnement | 6,93E-06 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | Masse sec |
| 18 | Excentration | 8,16E-05 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Triangulaire | Masse sec |
| 19 | Convection de l'air | 2,31E-02 | µg | -1,85E+00 | % M_{ar} /g | Loi normale | Masse sec |
| 20 | Répétabilité sur l'échantillon total | 6,01E-05 | g/100 µg | 1,00E+00 | % M_{ar} /g | Rectangulaire | - |

C. Résultats obtenus avec le système easyH2O lors de la CIL

La teneur en eau de 10 échantillons de granulés du bois a été déterminée et l'ensemble des résultats obtenus sont regroupés au niveau du Tableau 44, ci-dessous présenté.

Tableau 44 : résultats fournis par le système thermo-coulométrique *easyH2O*.

| Nr | Teneur en Eau (W%) | | Date de mesure | Conditions d'ambiance | | | Commentaire |
|----|-------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------|----------------|-------------------|----------------------------|
| | Valeur estimée (g/100g) | Incertitude élargie (k=2)(g/100g) | | Température (°C) | Humidité (rh%) | Pression (hPa) | |
| 1 | 6,18 | 0,19 | 25/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0201g |
| 2 | 6,05 | 0,19 | 25/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0201g |
| 3 | 6,08 | 0,19 | 26/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0201g |
| 4 | 6,16 | 0,19 | 26/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0199g |
| 5 | 6,17 | 0,19 | 27/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0200g |
| 6 | 6,09 | 0,19 | 28/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0200g |

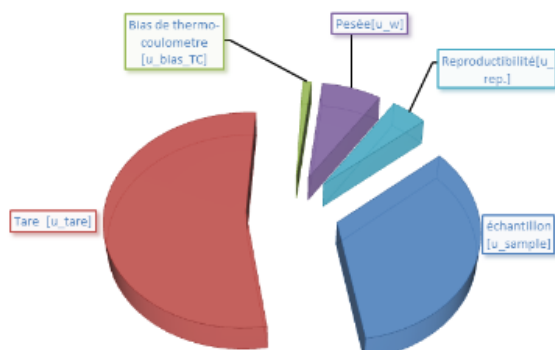
| | | | | | | | |
|----|------|------|------------|-----------|------------------|----------------------|----------------------------------|
| 7 | 6,09 | 0,19 | 29/07/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0199g |
| 8 | 6,12 | 0,19 | 03/08/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0200g |
| 9 | 6,11 | 0,19 | 04/08/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0200g |
| 10 | 5,92 | 0,19 | 05/08/2022 | 23 °C ± 3 | 50%rh± 20 %rh | Pression ambiante | Masse échantillon= 0,0198g |

| Quantity | Unit | Value | u | df |
|---------------------------------------|-------|----------|----------|----|
| Échantillon [u_échantillon] | µg | 1218,385 | 11,248 | 29 |
| Tare [u_tare] | µg | 0,000 | 14,196 | 15 |
| Bias de thermo-coulometre [u_bias_TC] | µg | 0,000 | 2,008 | 11 |
| Pesée [u_w] | g | 0,01999 | 0,000087 | 49 |
| Reproductibilité [u_rep.] | µg | 0,000 | 4,155 | 67 |
| Stabilité | µg | 0 | 0 | 0 |
| homogénéité | µg | 0 | 0 | 0 |
| température de four | °C | 0 | 0 | 0 |
| Débit de gaz vecteur | mg/kg | 0 | 0 | 0 |

| matrice KRAGTEN | | | | |
|-----------------------------|---------------|---------------------------------------|-------------|---------------------------|
| Échantillon [u_échantillon] | Tare [u_tare] | Bias de thermo-coulometre [u_bias_TC] | Pesée [u_w] | Reproductibilité [u_rep.] |
| 1229,634 | 1218,385 | 1218,385 | 1218,385 | 1218,385 |
| 0,0000 | 14,1958 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 0,00000 | 0,00000 | 2,00753 | 0,00000 | 0,00000 |
| 0,020 | 0,020 | 0,020 | 0,020 | 0,020 |
| 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 4,155 |

| | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 61522,69 | 60249,63 | 61060,34 | 60694,58 | 61167,81 |
| Composantes: | 562,80 | -710,26 | 100,44 | -265,32 | 207,91 |
| Comp ² : | 316741,6267 | 504473,1091 | 10088,89515 | 70393,61359 | 43228,02442 |
| Sumsq: | 9,4E+05 | | | | |
| u _{C_{water}} (mg/kg) | 972,07 | | | | |
| indexes: | 0,335202833 | 5,3E-01 | 1,1E-02 | 0,074496488 | 0,045747559 |
| df: | 29 | 15 | 11 | 49 | 67 |
| dl _{comp} | 0,0038745 | 0,0190016 | \$ | 0,0001133 | 0,0000312 |
| total dl: | 43,44 | | | | |
| k(95%): | 2,02 | | | | |
| U _{C_{water}} (mg/kg) (95%) | 1960,37 | | | | |
| U _{C_{water}} rel (95%) | 3,2% | | | | |

| | | |
|---|---------------|---------------|
| C_{water} | 60960 | mg/kg |
| | 6,10 | g/100g |
| U_{C_{water}} (95%) | 0,196 | g/100g |
| U_{C_{water}}rel (95%) | 3,216% | |



Les sources d'incertitudes

Figure 124 : exemple de modèle de calcul d'incertitude associée à la teneur en eau avec le tableau de *Kragten* pour un échantillon de granulés du bois.

