

Les nanoparticules dans l'air, génération, détection et granulométrie

Nanoparticles in the air, generation, detection and size

M. B. ATTOUI (*)

RÉSUMÉ

L'aérosol nanométrique est présent dans l'air atmosphérique en concentrations élevées. Il résulte essentiellement de la conversion gaz-particules. L'aérosol radioactif naturel (descendants du radon) sous forme libre est lui aussi de dimensions nanométriques et même subnanométriques. On rencontre également l'aérosol nanométrique dans un certain nombre d'industries telles : fours électriques, combustion, réacteurs chimiques pour matériaux synthétiques, décharges électrostatiques, nanostructures, céramiques et frittés, nouveaux matériaux à nanostructures etc. Dans cet article, nous passons en revue les méthodes de génération, de détection et de mesure de la granulométrie de cet aérosol.

ABSTRACT

Nanometric aerosol particles are present in the atmosphere with high concentrations. First detected at the end of the last century, they are formed essentially from gas-particle conversions. Similarly, high concentrations of nanoparticles may be found in marine aerosols during low tide. In addition, naturally occurring radioactive aerosols (such as radon derivatives) commonly possess both nanometric and subnanometric dimensions. Meanwhile, this nanometric aerosol may be found in number of process, such as in : electric ovens, combustion process, chemical reactors for synthetic materials, electrostatic discharges, nanostructures, ceramics and sintering new nanostructured materials etc. They are also becoming increasingly common in a number of process and industries, which we will term « nano-industries ». Other than their dimensions, nanoparticles possess a number of physical properties that are completely different to there larger relatives. Such differences are highlighted in particle measurement methods. In this article, we will attempt to review current methods of particle generation, detection and measurement analysis of this type of aerosol. We will review nanometric polydispers generators that use spraying and evaporation-condensation methods. In addition, monodisperse aerosol generation using electrostatic classification methods with the Differential Mobility Analyser (DMA) and the Spectromètre de Mobilité Electrique Circulaire (SMEC) will be discussed. The ultrafine condensation nucleus counter (UCNC) will provide a platform for the discussion of particle detection methods and sizing when combined with the DMA or diffusion battery. Finally, we will discuss another device capable of determining the diameter of both sub-nanometer and nanometer-sized aerosol particles : the supersonic impactor.

I. INTRODUCTION

L'aérosol nanométrique présent dans l'atmosphère en fortes concentrations résulte essentiellement de la conversion gaz-particules. Il est fortement soumis à la diffusion, ce qui lui permet de se déposer sur les parois. Chez l'homme, GRADON et YU (1989) observent un dépôt dans le nez et la bouche de 28,5 % et 16,5 % respectivement pour des particules de 1 nm, tandis que pour les particules de 100 nm, ils trouvent 0,1 et 0,05 %. MORAWSKA et PHILIPS (1992) étudient les mécanismes d'interaction entre la fumée de cigarette (de 1 à 100 nm) et les descendants du radon dans l'air (radioactivité naturelle) afin d'essayer de trouver une relation de cause à effet dans un certain nombre de cancers du fumeur. OBERDÖRSTER (1995) discute du potentiel d'extrême toxicité des particules de diamètres inférieurs à 50 nm.

Cet aérosol entre dans la balance radiative de l'atmosphère (LENOBLE, 1993) de par ses propriétés optiques. Quant aux aérosols stratosphé-

riques (volcaniques), ils conduisent à un échauffement radiatif mesuré par LABITZK et Mc CORMICK (1992) après éruption du Pinatubo. Les interactions dynamiques des ions atmosphériques (créés essentiellement par la radioactivité naturelle) avec les nanoparticules entrent dans les réactions chimiques en phase gazeuse, la condensation et la coagulation de ces aérosols (YUN et al., 1997).

(*) Laboratoire de Physique des Aérosols et de Transfert des Contaminations Université Paris XII, Avenue du Général de Gaulle, Créteil.

En fait, l'aérosol nanométrique est étudié aussi bien en Science des aérosols qu'en technologie des nanostructures. En effet, dans ce domaine de dimensions, nous retrouvons le large champ de la mécanique des aérosols (dans lequel les physiciens des aérosols sont présents depuis plus d'un quart de siècle), de la physique des solides et de la chimie à l'échelle du nanomètre. Cependant, cet aérosol était connu et étudié depuis le siècle dernier (COULIER, 1875 ; AITKEN, 1888). AITKEN a été le premier à mesurer dans l'air la concentration des noyaux de condensation (appelés parfois noyaux d'AITKEN), en 1910 ($1,5 \cdot 10^{-5}/\text{cm}^3$).

POLLACK et MURPHY en 1951 confirment ses résultats ($2 \cdot 10^{-5}/\text{cm}^3$). O'CONNOR *et al.* (1961) montrent que la majorité de ces noyaux qui proviennent de la conversion gaz-particules a un diamètre inférieur à 11 nm et est neutre électriquement. L'aérosol produit par les algues après que la mer se soit retirée (marée basse) est lui aussi nanométrique et présent en très grande concentration dans l'air, d'après les travaux de PAUGAM (1978).

D'autre part, l'aérosol radioactif naturel (descendants du radon) dans l'air, sous forme libre, a des dimensions qui vont de quelques angströms à quelques nanomètres (MALET *et al.*, 1996a et b ; HOPKE, 1990). Cet aérosol radioactif naturel suit les lois de la physique des aérosols, bien sûr, de la même manière que les aérosols non radioactifs et, de plus il se détecte avec des techniques de radioactivité (RENOUX 1996, KEROUANTON *et al.* 1996, MESBAH *et al.* 1996, OLAWIN *et al.* 1995). La conversion gaz particules dans l'air marin au niveau des continents donne lieu à des concentrations d'aérosol nanométrique élevées (TYMEN *et al.* 1995). Mais on rencontre dans bien d'autres domaines (combustion, les réacteurs chimiques, foudres électriques, décharges électriques,...) cet aérosol nanométrique.

De par ses dimensions, cet aérosol est bien entendu fortement influencé par l'agitation des molécules du gaz porteur. Il est donc fortement soumis au mouvement brownien. Il obéit à la loi d'Einstein qui donne son déplacement quadratique moyen en fonction du temps et de son coefficient de diffusion, MALET *et al.* (1996b).

Dans cet article nous passons en revue les moyens de génération de cet aérosol ainsi que les techniques de mesure de sa taille et de sa concentration dans l'air.

II. Détection de l'aérosol nanométrique

Pour détecter cet aérosol, on utilise sa capacité à « grossir » jusqu'à une taille relativement facile à exploiter, ou sa capacité à porter des charges électriques de façon à produire un courant électrique mesurable. Il existe ainsi deux

appareils de mesure de la concentration particulaire capables de détecter l'aérosol nanométrique, basés sur ces deux propriétés. Le compteur de noyaux de condensation grossit l'aérosol avant de le détecter optiquement, l'électromètre mesure un courant électrique (en général faible) induit par un courant d'air avec des aérosols préalablement chargés électriquement.

1. Le compteur de noyaux de condensation (CNC)

Le compteur de noyaux de condensation (CNC) est l'appareil de détection des particules fines, ultrafines et nanométriques. Il peut « voir » des particules dont le diamètre va jusqu'au nanomètre. C'est un appareil dont le principe est le même que celui du premier compteur (AITKEN 1888, 1891), c'est-à-dire le grossissement de particules par vapeurs condensables avant comptage. AITKEN utilisait de la vapeur d'eau pour former des gouttelettes d'eau, par condensation, sur chacun des noyaux, qu'il comptait ensuite, individuellement de manière visuelle. Le compteur de POLLAK (NOLLAN et POLLAK 1946) a été le premier à introduire le comptage photoélectrique en utilisant l'atténuation par les gouttelettes, toujours d'eau, d'un rayon lumineux. Ces compteurs, ainsi que les versions commerciales qui s'en sont suivies, utilisent la détente adiabatique pour faire condenser la vapeur d'eau sur les particules. BRICARD *et al.* (1972, 1974, 1976) en France, SINCLAIR et HOOPS (1975) aux Etats-Unis proposent un compteur dit « à flux continu » utilisant des vapeurs butyliques pour grossir l'aérosol à détecter. L'air chargé d'aérosols, introduit au-dessus d'un réservoir de butanol, passe dans un tube horizontal chauffé pour se saturer en vapeur et arrive ensuite dans un deuxième tube maintenu à basse température. Ce tube dit condenseur, est le siège de la condensation sur les particules d'aérosol. Les gouttelettes ainsi formées, de dix à douze microns (AGARWAL *et al.* 1977), sont détectées par un dispositif optique. Cet appareil (fig. 1), décrit et calibré par AGARWAL et SEM (1980) a été commercialisé par TSI sous la dénomination de CNC 3020. Il ne possède une efficacité de comptage que de 50 % pour des diamètres de 10 nm avec un débit de prélèvement de 0,3 litre par minute. TSI introduit dans cet appareil deux systèmes de comptage (photométrique et individuel) qui permettent de mesurer des concentrations allant de 0,01 à 10^7 particules par centimètre cube. Une optique laser et une boucle de dérivation sur le circuit d'air permettent à TSI quelques années plus tard de descendre le diamètre détectable à 7 nm et de monter le débit de prélèvement à 1,4 litre par minute. Le débit d'aérosol grossi étant toujours égal à 0,3 litre par minute. En fait le CNC donne seulement une mesure intégrale de l'aérosol. Il ne permet pas de remonter au diamètre initial du noyau. NOLAN

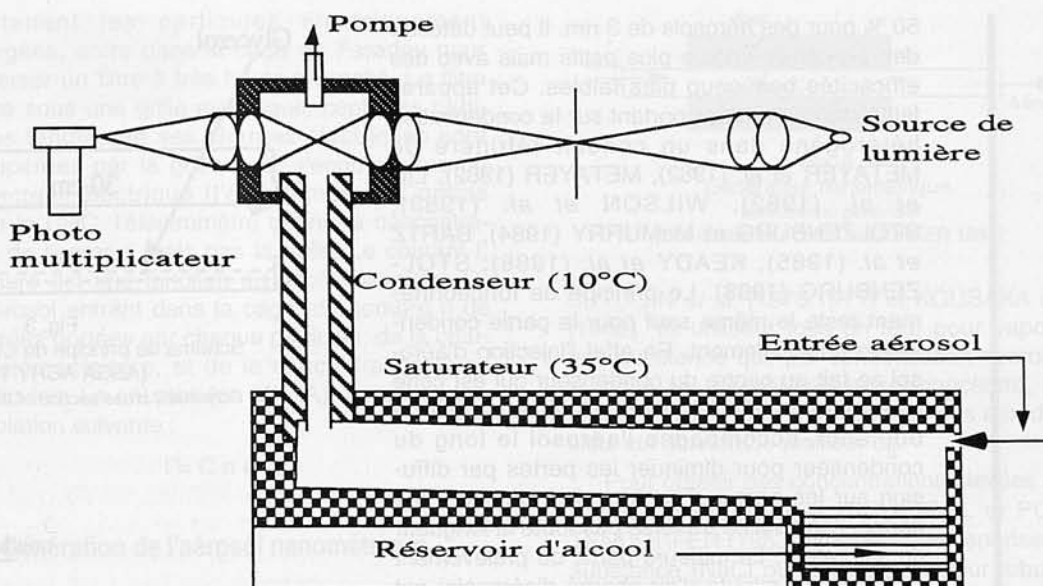


Fig. 1.
Schéma de principe du CNC à flux continu.
Schematic cross section of the continuous flow CNC.

(1972), LIU *et al.* (1975) donnent une revue et un historique des développements des différents types de CNC.

Dans ce domaine de la métrologie (détection optique après grossissement), la recherche scientifique a pris, à partir de cet appareil, deux directions principales. Aux Etats-Unis, elle est axée sur la détection de diamètres de plus en plus fins. En France, on a surtout travaillé sur l'augmentation du débit de prélèvement. Les

recherches sur le diamètre ont abouti à des appareils disponibles sur le marché. Pour des raisons industrielles, commerciales et autres, les appareils à grands débits ne sont pas actuellement commercialisés, bien qu'un brevet ait été déposé et vendu par le CEA.

a) CNC ultrafin

Le CNC dit « ultra fin » (TSI 3025) (fig. 2) possède une efficacité de comptage de plus de

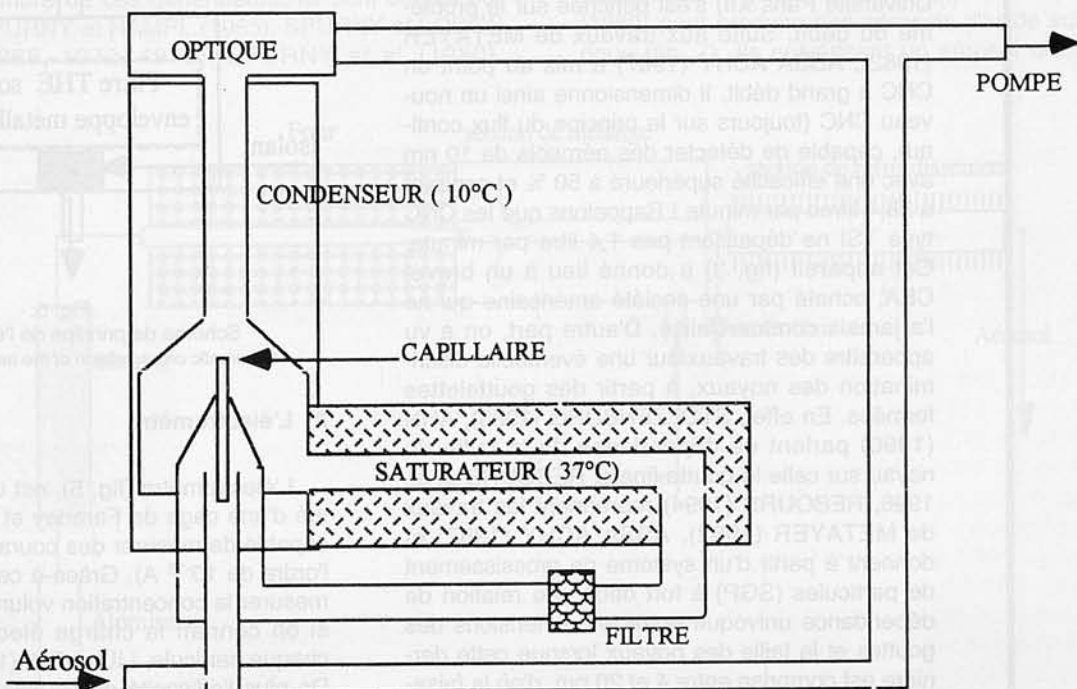


Fig. 2.
Schéma de principe du CNC ultrafin (TSI 3025).
Schematic cross section of the ultrafine CNC (TSI 3025).

50 % pour des aérosols de 3 nm. Il peut détecter des diamètres encore plus petits mais avec des efficacités beaucoup plus faibles. Cet appareil fait suite aux travaux portant sur la condensation hétérogène dans un conduit réfrigéré de METAYER *et al.* (1982), METAYER (1982), LIU *et al.* (1982), WILSON *et al.* (1983), STOLZENBURG et McMURRY (1984), BARTZ *et al.* (1985), KEADY *et al.* (1988), STOLZENBURG (1988). Le principe de fonctionnement reste le même sauf pour la partie condensation principalement. En effet l'injection d'aérosol se fait au centre du condenseur qui est cette fois ci coaxial. De l'air filtré, saturé en vapeur de butanol, accompagne l'aérosol le long du condenseur pour diminuer les pertes par diffusion sur les parois. Toujours pour diminuer les pertes, l'aérosol ne traverse pas toute la longueur du saturateur. La majeure partie du prélèvement (1,4 litre par minute d'air chargé d'aérosols) est filtrée, séchée pour passer dans le saturateur avant de rencontrer le reste du prélèvement (0,3 litre par minute) qui, lui n'a pas été filtré et qui a traversé un capillaire de quelques centimètres seulement de long. Cela permet donc de réduire au minimum les pertes par diffusion de l'aérosol ultra fin et d'activer des noyaux de plus en plus fins. Ce CNC (Modèle 3025 de TSI) appelé ultra fin (UCNC) est, afin d'éviter la coagulation, limité à des concentrations de 10^5 particules par centimètre cube.

b) CNC à haut débit

La recherche française sur le CNC (CEA - Université Paris XII) s'est penchée sur le problème du débit. Suite aux travaux de METAYER (1982), ASSA ACHY (1987) a mis au point un CNC à grand débit. Il dimensionne ainsi un nouveau CNC (toujours sur le principe du flux continu), capable de détecter des aérosols de 10 nm avec une efficacité supérieure à 50 % et aspirant à 28,4 litres par minute ! Rappelons que les CNC type TSI ne dépassent pas 1,4 litre par minute. Cet appareil (fig. 3) a donné lieu à un brevet CEA, acheté par une société américaine qui ne l'a jamais commercialisé. D'autre part, on a vu apparaître des travaux sur une éventuelle discrimination des noyaux, à partir des gouttelettes formées. En effet, STOLZENBURG (1988), AHN (1990) parlent de dépendance de la taille du noyau sur celle la goutte finale. REBOURS *et al.* 1996, REBOURS (1994) reprennent les travaux de METAYER (1982), ASSA ACHY (1987) et donnent à partir d'un système de grossissement de particules (SGP) à fort débit une relation de dépendance univoque entre les dimensions des gouttes et la taille des noyaux lorsque cette dernière est comprise entre 4 et 20 nm, d'où la faisabilité d'un granulomètre nanométrique et à grand débit. L'efficacité d'activation de cet appareil (fig. 4) pour des noyaux de 4 nm est de 100 %.

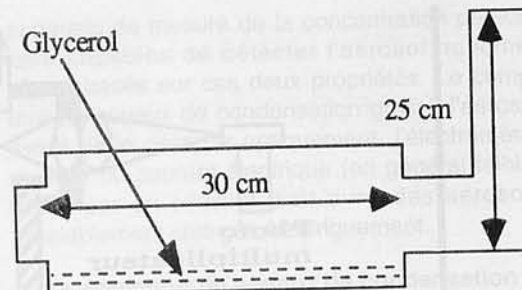


Fig. 3.
Schéma de principe du CNC à gros débit
(ASSA ACHY 1987).
Schematic cross section of the High flow CNC.

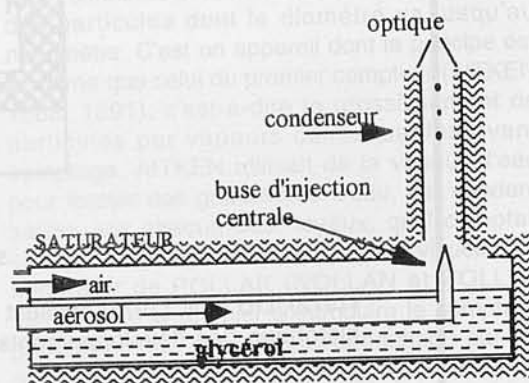


Fig. 4.
Schéma de principe du système de grossissement
de particules (SGP) (REBOURS 1994).
Schematic cross section of the particle growth system (PGS).

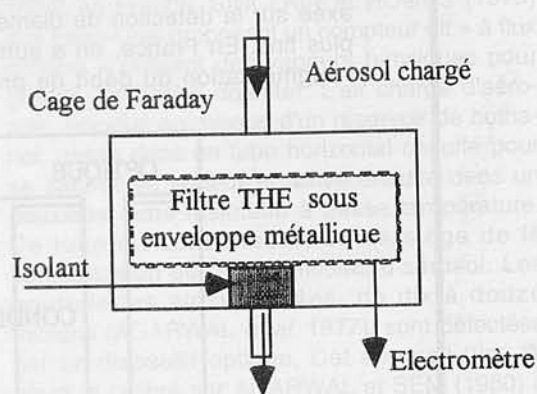


Fig. 5.
Schéma de principe de l'électromètre.
Schematic cross section of the aerosol electrometer.

2) L'électromètre

L'électromètre (fig. 5), est un dispositif constitué d'une cage de Faraday et d'un ampèremètre capable de mesurer des courants très faibles (de l'ordre de 10^{-15} A). Grâce à cet appareil, on peut mesurer la concentration volumique d'un aérosol, si on connaît la charge électrique portée par chaque particule, LIU et PUI (1974), SEM (1975). De plus l'efficacité de captation ou de détection de l'électromètre ne dépend pas de la taille des aérosols (WINKLMAYER *et al.* 1991, WIEDENSOHLER *et al.* 1994). Dans ce dispositif, l'air

contenant les particules électriquement chargées, entre dans la cage de Faraday pour traverser un filtre à très haute efficacité. Le filtre placé sous une grille métallique, capte les particules tandis que ses charges électriques sont récupérées par la grille pour s'écouler vers un détecteur électrique (l'électromètre). Comme pour le CNC, l'électromètre donne la concentration de l'aérosol mais pas la taille. Le courant I , mesuré est une fonction du débit volumique Q_v d'aérosol entrant dans la cage, du nombre n de charges portées par chaque particule, de la charge élémentaire e , et de la concentration C en particules. Le courant (en MKSA) est donné par la relation suivante :

$$I = C n e Q_v$$

III. Génération de l'aérosol nanométrique

Il existe plusieurs types de générateurs d'aérosols polydispersés ou quasimonodispersés nanométriques. On peut citer, les générateurs à fil chauffé (O'CONNER et RODDY 1966), à explosion de fil (PHALEN 1972), à arc électrique (BOFFA and PFENDER 1973), la torche à plasma (TARRONI *et al.* 1974). Ils présentent tous cependant un défaut majeur, une instabilité de génération dans le temps. Seuls les générateurs utilisant la condensation homogène et « l'électrospraying » peuvent donner un aérosol nanométrique stable.

a) Générateur par évaporation condensation

On trouve dans la littérature un certain nombre de ces générateurs. Ils sont décrits par SPURNY et HAMPL (1965), SPURNY et LODGE (1968, 1972, 1973), SPURNY *et al.* (1980),

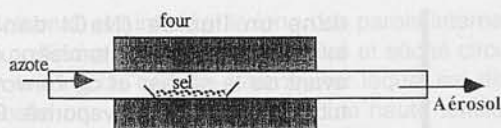


Fig. 6.
Générateur nanométrique.
Nanometric generator
(SCHEIBEL et PORSTENDORFER 1983).

SUTUGIN *et al.* (1970/1971) et KOUSAKA *et al.* (1982). Ils utilisent tous un four pour vaporiser une substance qui, par condensation homogène produira un aérosol hautement concentré, polydispersé ($\sigma_g \approx 2,5$). Intéressons nous aux dispositifs qui donnent le meilleur σ_g .

Pour obtenir des concentrations élevées d'aérosols nanométriques, SCHEIBEL et PORSTENDORFER (1983) proposent de vaporiser une substance (NaCl ou Ag) dans un four tubulaire, sous un courant d'azote. Le mélange vapeur azote est refroidi à la sortie du four à la température ambiante dans le prolongement du tube (fig. 6). Ils obtiennent un aérosol pas très polydispersé ($\sigma_g \approx 1,3$ à 2,0). La concentration volumique en aérosol est supérieure à 10^6 particules par cm^3 . Les diamètres les plus élevés sont obtenus pour les hautes températures (12 nm à 1 300 °C pour Ag, 825 °C pour NaCl et 2 nm à 1 065 °C pour Ag, 600 °C pour NaCl.). Ce générateur produit un aérosol dont la taille devient instable au bout d'une heure environ, et l'utilisateur n'a aucun moyen d'agir sur sa concentration.

BARTZ *et al.* (1987) proposent un générateur d'aérosols nanométriques légèrement différent, découlant d'un générateur utilisé par LIU et LEVY (1980) pour produire des aérosols d'acide sulfurique (fig. 7). Ils pulvérisent un aérosol dissout

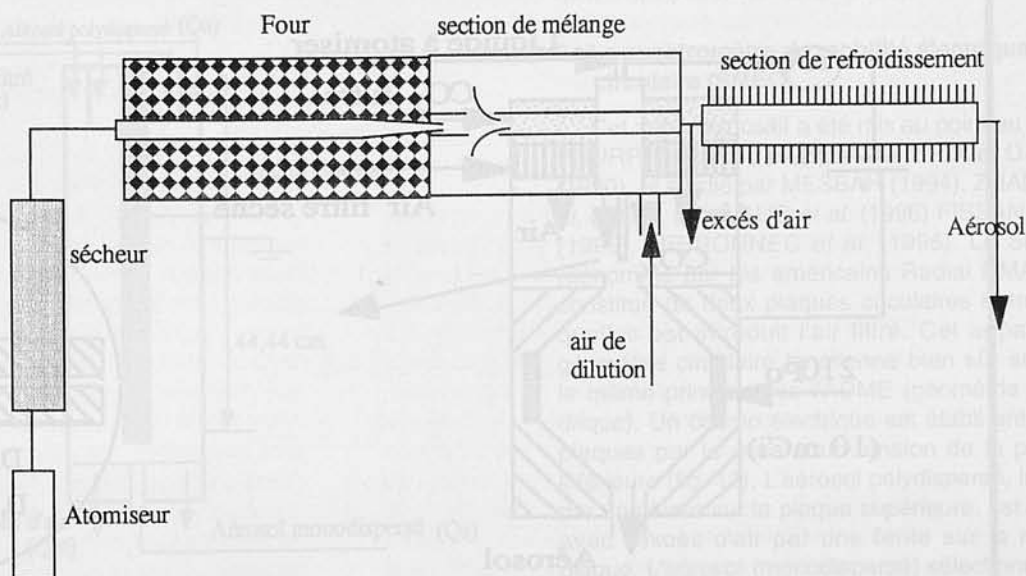


Fig. 7.
Générateur d'aérosol nanométrique de Bartz.
Nanometric generator of Bartz.

dans un liquide (NaCl dans de l'eau par exemple), dans un atomiseur de type Collision avant de le sécher et de l'envoyer dans un four tubulaire pour y être vaporisé. Ces vapeurs sortant du four entrent dans une section de mélange par une buse pour être accélérées et mélangées à de l'air comprimé, filtré et froid. L'aérosol ainsi produit, passe dans une section de refroidissement pour être ramené à température ambiante. Les sections de refroidissement et de mélange permettent un meilleur contrôle de la condensation des vapeurs sortant du four. L'apport d'air comprimé filtré évite, par dilution, la coagulation de l'aérosol. Ce générateur permet ainsi une stabilité de l'aérosol supérieure à 12 heures. La taille finale de l'aérosol nanométrique est obtenue en jouant sur la température du four, le taux de dilution et la concentration de la solution atomisée. Cela permet d'abaisser encore le σ_g de l'aérosol nonométrique obtenu.

b) La pulvérisation électrohydrodynamique (l'electrospraying)

Phénomène observé par ZELENY (1915, 1917), l'electrospraying repose sur la capacité de disperser un liquide à l'aide d'un champ électrique dans l'air ambiant. La production de gouttelettes chargées par electrospraying est observée en appliquant une différence de potentiel de quelques kilovolts entre une plaque et la sortie d'un capillaire contenant le liquide comme nous pouvons le voir sur figure 8 ci-contre. Les gouttelettes formées sont électriquement chargées. Leur taille varie, en fonction de différentes conditions, de quelques millimètres à quelques dixièmes de microns (CLOUPEAU,

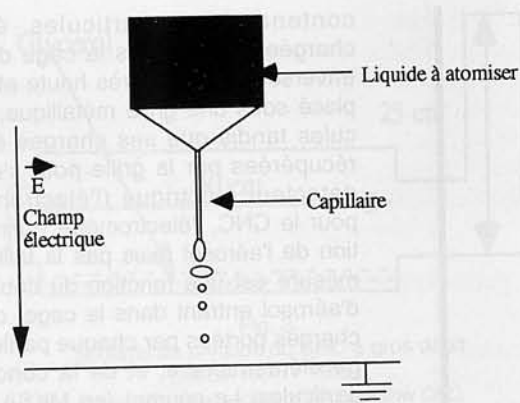


Fig. 8.
Schéma de principe de l'electrospraying.
Schematic cross section of electrospraying.

1994). Le phénomène de l'electrospraying est détaillé par CLOUPEAU et PRUNET-FOCH (1989, 1990, 1994). De plus la revue *Journal of Aerosol Science* a consacré un numéro spécial (Vol. 25, n° 6, 1994) à ce phénomène. Ces travaux initiés par VONNEGUT et NEUBAUER (1952), ont donné lieu à un générateur d'aérosol fins (GRACE et MAREIJNISSEN 1994, LOSCERTALS et FERNANDEZ DE LA MORRA 1994). CHEN *et al.* (1995) proposent un générateur (fig. 9) de particules de 4 nm à 1,2 μ m en utilisant l'electrospraying de liquides conducteurs aérosols.

c) Les générateurs photochimiques

Ces générateurs produisent des aérosols relativement monodispersés de quelques angströms à une dizaine de nanomètres (DUBSTOV

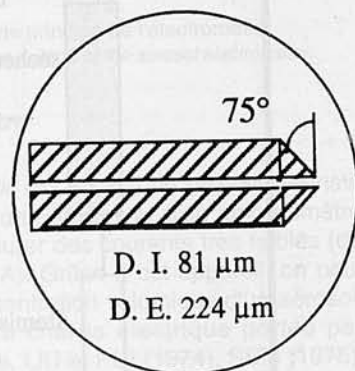
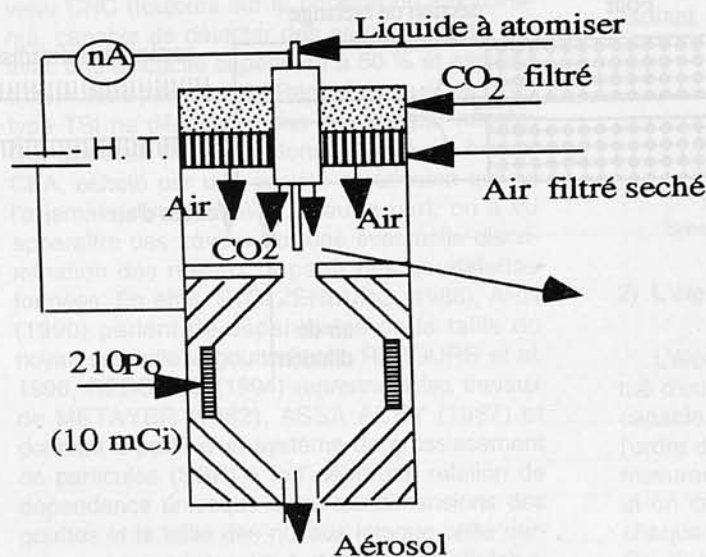


Fig. 9.
Générateur de CHEN (electrospraying).
CHEN's Generator (electrospraying).

et BAKLANOV 1996, DUBSTOV *et al.* 1996, 1995). Des clusters sont obtenus dans un réacteur par irradiation avec une lampe à mercure haute pression avant d'être grossis dans des vapeurs sursaturées de dibuthyle phtalate.

IV. Générations d'aérosols nanométriques monodispersés

Les générateurs que nous venons de voir ne produisent pas un aérosol rigoureusement monodispersé. Pour accéder à un aérosol nanométrique calibré, on utilise la classification électrostatique, par l'intermédiaire de la mobilité électrique des aérosols électriquement chargés placés dans un champ électrique. Il existe deux dispositifs qui permettent de le faire, l'ADME et le SMEC.

1. L'Analyseur de mobilité électrique (ADME)

Pour obtenir des aérosols monodispersés nanométriques, à partir des générateurs précédemment décrits, on utilise les propriétés électriques des aérosols dans l'analyseur de mobilité électrique (ADME), ZELENY (1915), HEWIT (1957), KNUTSON et WHITBY (1975), KNUTSON (1976). Cet appareil, appelé DMA en anglais (Differential Mobility Analyser), génère des particules jusqu'à 7 nm. La précision sur la taille peut aller jusqu'à 2 % (LIU et PUI 1974).

L'ADME est constitué de deux cylindres coaxiaux entre lesquels on établit un champ électrique horizontal (fig. 10). L'aérosol polydispersé préalablement porté à l'équilibre électrique de

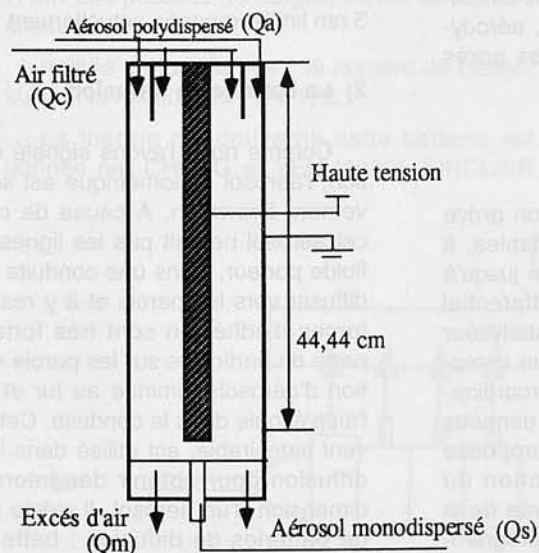


Fig. 10.

Schéma de principe de l'analyseur de mobilité électrique (ADME ou DMA).

Schematic cross section of a DMA.

Boltzman est introduit le long des parois internes du cylindre extérieur. De l'air filtré et séché circule le long du cylindre interne, sur lequel est disposée une fente d'extraction. Une haute tension variable de 0 à 12 kV permet ainsi de faire varier la force électrique ($F = qE$) à laquelle est soumise la particule qui pénètre dans la zone de sélection. Une deuxième force s'exerce sur cette même particule, elle est due à l'écoulement, de haut en bas, de l'air filtré le long des parois de l'électrode interne.

L'aérosol doit être préalablement chargé électriquement et la loi de charge globale doit être connue si on veut avoir une idée précise de la quantité de charges élémentaires portée par chacune des particules. On rencontre en général pour cet appareil la loi de charge de Boltzman (BRICARD 1977, LIU et PUI 1974 b). La charge globale est nulle dans cet état de charge, ce qui veut dire que nous avons autant de particules chargées positivement que négativement. De ce fait, à l'intérieur de la zone de sélection, les particules neutres passent sans être déviées, les particules négatives se déposent sur les parois internes du tube extérieur, ne sont donc piégées ou sélectionnées que les particules chargées positivement. Ceci a pour conséquence une baisse de la concentration de particules sélectionnées par rapport à la concentration de particules injectées. Ce générateur dépasse rarement 10^5 particules par centimètre cube.

Afin de réduire les pertes par diffusion dans l'ADME, on utilise le « short DMA » (spécialement mis au point pour l'aérosol nanométrique) identique dans le principe au DMA, mais de longueur beaucoup plus courte (11,11 cm, au lieu de 44,44 cm) (WINKLMAYR *et al.* (1991)). Il permet de générer des aérosols nanométriques jusqu'à 3 nm (HUMMES *et al.* 1996).

2. Le spectromètre de mobilité électrique circulaire (SMEC)

Cet autre dispositif a été mis au point au CEA, POURPRIX *et al.* (1990), POURPRIX et DAVAL (1990), et étudié par MESBAH (1994), ZHANG *et al.* (1995), BOULAUD *et al.* (1996) FISSAN *et al.* (1996), LEBRONNEC *et al.* (1996). Le SMEC, (dénommé par les américains Radial DMA) est constitué de deux plaques circulaires entre lesquelles est introduit l'air filtré. Cet appareil à géométrie circulaire fonctionne bien sûr suivant le même principe que l'ADME (géométrie cylindrique). Un champ électrique est établi entre les plaques par la mise sous tension de la plaque inférieure (fig. 11). L'aérosol polydispersé, injecté par une fente sur la plaque supérieure, est repris avec l'excès d'air par une fente sur la même plaque. L'aérosol (monodispersé) sélectionné est extrait par une buse à la partie inférieure de l'appareil sur la deuxième plaque. La géométrie de cet appareil, la distance entre les plaques, la lon-

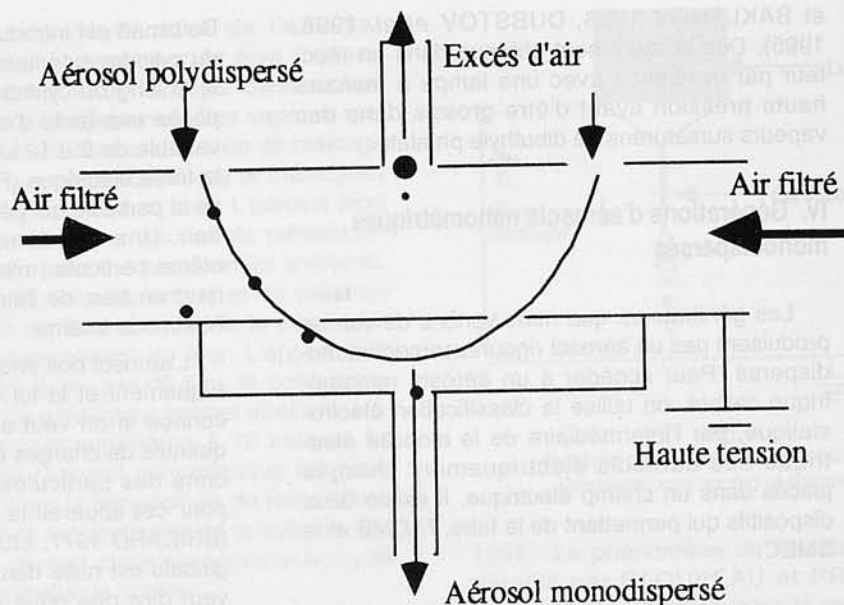


Fig. 11.
Schéma de principe du SMEC.
Schematic cross section of a SMEC.

gueur de la zone de sélection en font un appareil beaucoup plus facile à construire que le DMA, plus compact et moins encombrant. De plus, il devrait présenter moins de pertes par diffusion que les appareils de sa génération.

V. Granulométrie de l'aérosol nanométrique

Après avoir passé en revue les méthodes de génération et de classification de l'aérosol nanométrique, nous allons voir maintenant les différentes méthodes et techniques qui permettent de déterminer la taille de cet aérosol. On utilise pour cela les propriétés électriques, aérodynamiques (ou mécaniques) ou optiques après grossissement de ces aérosols.

1) Le système DMPS/SMPS

Avec l'introduction du CNC ultrafin, on arrive maintenant et dans des temps raisonnables, à faire une granulométrie à partir de 5 nm jusqu'à 1 μm . Grâce à un système DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) constitué d'un analyseur de mobilité électrique (ADME / DMA), un compteur de noyaux de condensation, un microordinateur et d'un programme d'inversion de données KEADY *et al.* (1983). L'idée avait été proposée par KNUTSON dès 1976. La réalisation du DMPS a été rendue possible avec l'arrivée de la microinformatique et surtout grâce à un programme d'inversion de données donné par FISSAN *et al.* (1983), KOUSSAKA *et al.* (1985), HOPEL (1978), HAAF (1980), REISCHL (1981), ALOFS et BALAKUMAR (1982) et Ten BRINK *et al.*

(1983) qui ont résolu les problèmes posés par la charge en milieu bipolaire et les charges multiples. Le temps de réponse était de 2 à 3 mn suivant la précision demandée. Un logiciel plus puissant, plus rapide et sous environnement Windows, forme avec le système précédent (DMA-CNC-PC) ce qui est appelé le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Le SMPS de la firme américaine TSI (Thermo System Incorporation) donne la granulométrie en 60 ou 30 secondes à partir de 5 nm (WANG et FLAGAN 1990). Avec l'apparition du short DMA on devrait espérer dans un temps très court voir descendre la limite de détection de ce système à 3 nm limite imposée actuellement par le CNC.

2) La batterie de diffusion

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, l'aérosol nanométrique est soumis au mouvement Brownien. A cause de ce mouvement, cet aérosol ne suit pas les lignes de courant du fluide porteur. Dans une conduite il a tendance à diffuser vers les parois et à y rester fixé, car les forces d'adhésion sont très fortes. Il y a donc perte de particules sur les parois et la concentration d'aérosols diminue au fur et à mesure que l'air s'écoule dans la conduite. Cet effet, très souvent indésirable, est utilisé dans les batteries de diffusion pour obtenir des informations sur la dimension d'un aérosol. Il existe plusieurs types de batteries de diffusion : batteries à plaques parallèles, à tubes cylindriques, à grilles (fig. 12), etc. Cependant, seule la batterie à grilles est commercialisée, car c'est celle dont le traitement des données est au point. En effet, dans ce type

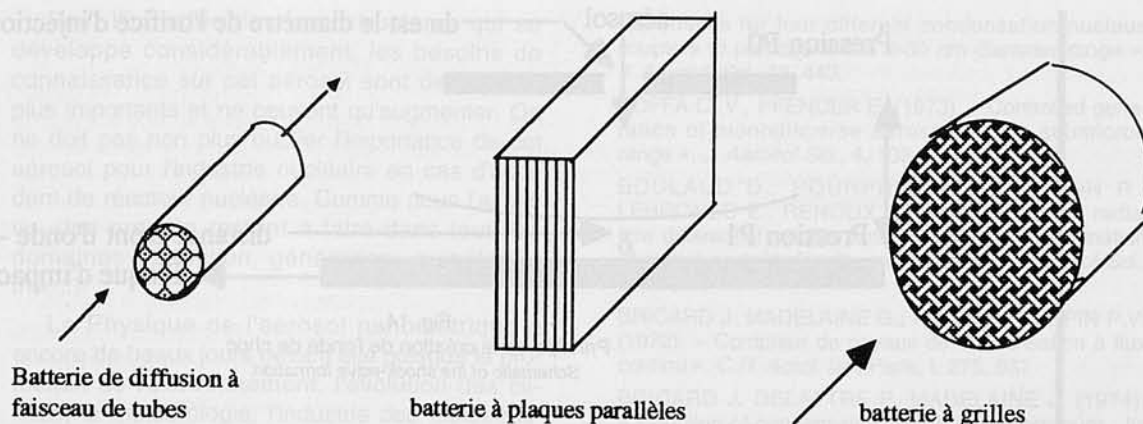


Fig. 12.
Quelques types de batteries de diffusion.
Few types of diffusion batteries.

de mesure de la granulométrie, le problème, presque insoluble, est la restitution des spectres granulométriques qui sont des solutions numériques d'une équation intégrale du type Fredholm instable. Deux types de mesures peuvent être faites sur les batteries de diffusion : La mesure de la pénétration ou la mesure du dépôt sur la paroi interne de la batterie en fonction de l'abscisse de captation. En effet, à l'aide d'un compteur de noyaux de condensation, on peut avoir la concentration amont et aval donc la pénétration, ou la concentration en un point donné.

La batterie à grilles a donné lieu à un appareil de mesure de granulométrie pouvant aller jusqu'à 2 nm, DUBSTOV *et al.* (1995, 1996), EREMENKO *et al.* (1995). La batterie de diffusion à grilles à plusieurs étages mise au point par SINCLAIR et HOOPES (1975), SINCLAIR *et al.* (1979), est la seule qui soit commercialisée (TSI). Elle possède 10 étages, munis de n grilles chacun.

n varie en fonction de i , le numéro de l'étage, suivant la relation $n = i(i + 1)/2$.

La théorie qui gouverne cette batterie est donnée par CHENG et YEH (1980). SINCLAIR

(1986) donne une excellente revue sur le sujet. Elle a été la plus étudiée ces dernières années (YEH 1982, YAMADA *et al.* 1988, CHENG *et al.* 1980, CHENG *et al.* 1988, SCHEIBEL 1984, WANG 1993, SKAPTSOV 1996). Elle est pour le moment la seule à donner la granulométrie de l'aérosol nanométrique en temps réel quand elle est couplée à un CNC ultrafin, telle celle représentée sur la figure 13.

Cependant des batteries de diffusion spécifiques pour l'aérosol radioactif par exemple développées en laboratoire peuvent détecter des aérosols jusqu'à 0,5 nm (RAMARMURTHI *et al.* 1993, KEROQUANTON *et al.*, 1996).

L'impacteur hypersonique

L'impacteur hypersonique (FERNANDEZ DE LA MORRA 1990a, 1990b) repose sur le principe du découplage d'aérosol de son gaz porteur par onde de choc. Cette dernière est produite de manière séquentielle par expansion d'un jet d'air à la pression atmosphérique à travers un orifice sur une plaque plane (infinie) située dans une cavité où règne une pression de quelques torrs

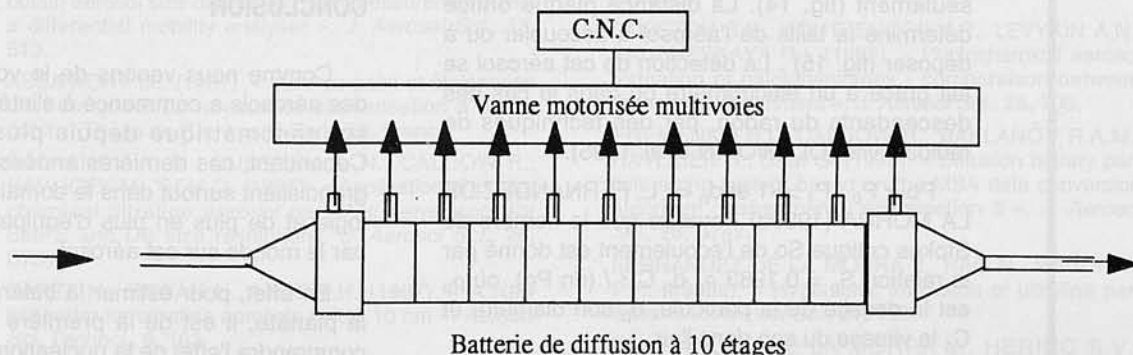


Fig. 13.
Schéma de principe de la batterie de diffusion automatique TSI.
Schematic diagram of the automatic diffusion battery TSI.

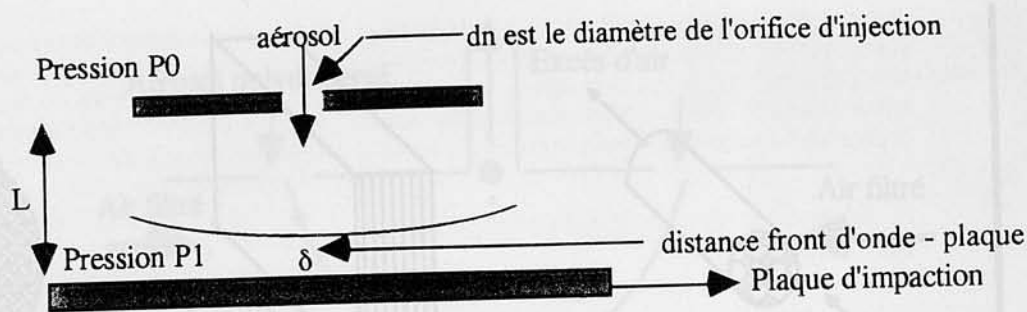


Fig. 14.
Principe de la création de l'onde de choc.
Schematic of the shock-wave formation.

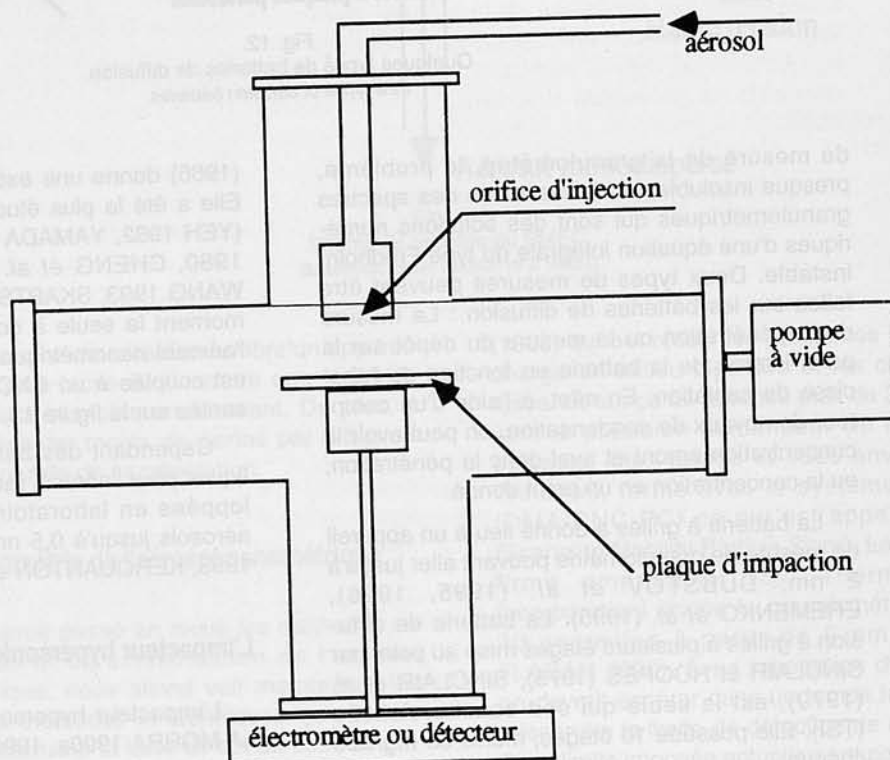


Fig. 15.
Schéma de principe de l'impacteur hypersonique.
Sketch of the hypersonic impactor.

seulement (fig. 14). La distance plaque orifice détermine la taille de l'aérosol à découpler ou à déposer (fig. 15). La détection de cet aérosol se fait grâce à un électromètre ou dans le cas des descendants du radon, par des techniques de radioactivité (OLAWOYIN *et al.* 1995).

Pour $P_0 / P_1 \gg 1$ et $d_n \ll L$, FERNANDEZ DE LA MORRA (1990a), montre que le nombre de Stokes critique So de l'écoulement est donné par la relation $So = 0,1983 \rho_p d_p C_0^2 / (dn Po)$, où ρ_p est la densité de la particule, d_p son diamètre et C_0 la vitesse du son dans l'air.

L'efficacité de collection de la plaque ainsi que le diamètre des particules captées dépendent de L / d_n et de P_0 / P_1 .

CONCLUSION

Comme nous venons de le voir, la Physique des aérosols a commencé à s'intéresser à l'aérosol nanométrique depuis plus d'un siècle. Cependant, ces dernières années, l'intérêt va en grandissant surtout dans le domaine de la métrologie et de plus en plus d'équipes travaillent de par le monde sur cet aérosol.

En effet, pour estimer la balance radiative de la planète, il est de la première importance de comprendre l'effet de la nucléation homogène sur la concentration des aérosol ultrafins qui servent de noyaux de condensation pour la formation des nuages et des précipitations.

Pour l'industrie des nanostructures qui se développe considérablement, les besoins de connaissance sur cet aérosol sont de plus en plus importants et ne peuvent qu'augmenter. On ne doit pas non plus oublier l'importance de cet aérosol pour l'industrie nucléaire en cas d'accident de réacteur nucléaire. Comme nous l'avons vu, des progrès restent à faire dans tous les domaines (détection, génération, granulométrie,...).

La Physique de l'aérosol nanométrique a encore de beaux jours devant elle puisque la protection de l'environnement, l'évolution des climats, la météorologie, l'industrie des nanostructures, la microélectronique,... lui présentent de nouveaux besoins et de nouveaux défis.

Remerciements

Je remercie le Professeur André Renoux d'avoir discuté avec moi de cet article.

Mots clés

Nanoparticules, aérosols, granulométrie.

Bibliographie

- AGARWAL J. K., SEM J., POURPRIX M. (1977). « A continuous flow CNC capable of counting single particles » *Proceedings of Ninth International Conference on Atmospheric Aerosols Condensation and Ice Nuclei*. Galway, Ireland.
- AGARWAL J.K. SEM G. J. (1980). « Continuous flow, single-particle counting condensation nucleus counter ». *J. Aerosol Sci.*, **11**, 343.
- AHN K. (1988). « Ultrafine aerosol measurement and particle activation and droplet growth processes in condensation nucleus counter ». Thèse Université du Minnesota.
- AITKEN J. (1888/89). « On the number of dust particles in the atmosphere ». *Proc. R. Soc. Edinburgh*, **16**, 135.
- AITKEN J. (1890/91) « On a simple pocket dust-counter ». *Proc. R. Soc. Edinburgh*, **18**, 39.
- ALOFS D.J., BALAKUMAR P., (1982). « Inversion to obtain aerosol size distribution from measurements with a differential mobility analyser ». *J. Aerosol Sci.*, **13**, 513.
- ASSA ACHY M., (1987). « Mise au point et étalonnage d'un compteur de noyaux de condensation à grand débit ». Thèse de l'Université Paris XII, France.
- BALKANOV A. M., DUBSTOV S. N., CALDOW R., HAVLICEK M., SEM G. (1995). « Application of photochemical ultrafine aerosol particles generators for SMPS and DB size resolution ». *J. Aerosol Sci.*, **26**, S751.
- BARTZ H., FISSAN H., LIU B.Y.H. (1987). « A New generator for ultrafine aerosols below 10 nm ». *Aerosol Sci. Technol.*, **6**, 163
- BARTZ H., FISSAN H., HELSPER C., KOUSAKA Y., OKUYAMA K., FUKUSHIMA N., KEADY P.B., KERRIGAN S., FRUIN S.A., McMURRY P.H., PUI D.Y.H., STOLZENBURG M.R. (1985). « Response characteristics for four different condensation nucleus counters to particles in the 3-50 nm diameter range ». *J. Aerosol Sci.*, **16**, 443.
- BOFFA C. V., PFENDER E. (1973). « Controlled generation of monodisperse aerosols in the submicron range ». *J. Aerosol Sci.*, **4**, 103.
- BOULAUD D., POURPRIX M., GOUGEON R., LEBRONEC E., RENOUX A. (1996). « On the radial flow differential mobility analysers for the determination of aerosol particle density and mass ». *J. Aerosol Sci.*, **27**, S307.
- BRICARD J. MADELAINE G., REISS P., TURPIN P.V. (1972). « Compteur de noyaux de condensation à flux continu ». *C.R. Acad. Sc.*, Paris, t. 275, 837
- BRICARD J. DELATTRE P. MADELAINE J. (1974). « Counting of condensation nuclei at low pressure : its application to photolysis of gaseous impurities in the stratosphere ». In *Proceedings of the third conference on the climatic impact assessment program. Rep. DOT-TCS-OST-74-15*, US Dept. Transp. Washington, D.C.
- BRICARD J., DELATTRE P., MADELAINE J., POURPRIX M. (1976). « Detection of the ultra fine particle particles by means of a continuous flux CNC ». In *Fine particles* (Edited by Liu, B. Y. H.) Academic Press, New York.
- BRICARD J. (1977). « Physique des aérosols ». *Rapport CEA R 4831-2*.
- CHENG Y.G., KEATING J.A., KANAPILLY G.M., (1980). « Theory and calibration of a screen-type diffusion battery ». *J. Aerosol Sci.*, **11**, 549.
- CHENG Y.G., YAMADA Y., YEAH H.C. (1990). « Diffusion deposition on model fibrous filters with intermediate porosity ». *Aerosol Sci. Technol.*, **12**, 286.
- CHEN D. R., PUI D.Y.H., KAUFMAN S.L. (1995). « Electro spraying of conducting liquids for monodisperse aerosol generation in the 4 nm to 1,8 µm ». *J. Aerosol Sci.*, **6**, 963.
- CLOUPEAU M., PRUNET-FOCH B. (1989). « Electrostatic spraying of liquids in cone jet mode ». *J. Electrostatics*, **22**, 135
- CLOUPEAU M., PRUNET-FOCH B. (1990). « Electrostatic spraying of liquids : main functioning modes ». *J. Electrostatics*, **25**, 165
- CLOUPEAU M., PRUNET-FOCH B. (1994). « Electrohydrodynamic spraying functioning modes : a critical review ». *J. Aerosol Sci.*, **25**, 1021.
- COULIER M. (1875). « Note sur une nouvelle propriété de l'air ». *J. Pharm. Chimie*, **22**, 165.
- DUBSTOV S. N., BALKANOV A. M., MAKELA J.M., AUGUSTIN J. (1996). « Performance of the photochemical aerosol generator at 2 - 10 nm ». *J. Aerosol Sci.*, **27**, S401.
- DUBSTOV S.N., KOUTZENOGII K.P., LEVYKIN A.N., SKUBNESKAYA G.I. (1995). « Photochemical aerosol formation of halobenzene - comparison between theory and experiment ». *J. Aerosol Sci.*, **26**, 705.
- EREMENKO S.I., CALDOW R., BALKANOV R.A.M., HAVLICEK H., SEM G. (1995). « Diffusion battery particle sizing system based on the MSA data conversion algorithm : experimental examination 3 ». *J. Aerosol Sci.*, **26**, S747.
- FERNANDEZ DE LA MORRA J., RAO N., McMURRY P.H. (1990a). « Hypersonic impaction of ultrafine particles ». *J. Aerosol Sci.*, **21**, 169.
- FERNANDEZ DE LA MORRA J., HERING S.V., RAO N., McMURRY P.H. (1990b). « Inertial impaction of fine particles at moderate Reynolds numbers and the transonic regime with a thin plate orifice nozzle ». *J. Aerosol Sci.*, **21**, 889.

- FISSAN H., HUMMES D., STRATMANN F., BUSCHER P., NEUMANN S., PUI D.Y.H., CHEN D. (1996). « Experimental comparison of four differential mobility analysers for nanometer aerosol measurements ». *Aerosol Sci. Technol.*, **24**, 1.
- FISSAN H., HELPSER C., THIELEN J.H. (1983). « Determination of particle size distribution by means of an electrostatic classifier ». *J. Aerosol Sci.*, **14**, 354.
- GRACE J.M., MARIJNISSEN J.C.M. (1994). « A review of liquid atomisation by electrical means ». *J. Aerosol Sci.*, **25**, 1005.
- HAAF W. (1980). « Construction of a new plate condenser electric mobility analyser and first results ». *J. Aerosol Sci.*, **11**, 201.
- HEWITT G. W. (1957). « The charging of small particles for electrostatic precipitation ». *Trans. Am. Inst. Elect. Engrs.*, **76**, 300.
- HOPKE P. (1990). « A critical review of measurements of the unattached fraction of radon decay products ». *U.S. Department of Energy Office of Energy Research*, N° DE-FGO2-89ER60878.
- HOPEL W.A. (1978). « Determination of the aerosol size distribution from the mobility distribution of the charged fraction of aerosols ». *J. Aerosol Sci.*, **9**, 41.
- HUMMES D., NEUMANN S., FISSAN H., CHEN D.R., PUI D.Y.H., QUANT F.R., SEM G.J. (1996). « Nanometer differential mobility analyser (nano DMA) : experimental evaluation and performance verification ». *J. Aerosol Sci.*, **27**, S135.
- KEADY P.B., DENLER V.L., SEM G.J., STOLZENBURG M.J., McMURRY P.H. (1988). « A condensation nucleus counter designed for ultrafine particle detection above 3 nm ». *12th International Conference on Atmospheric Aerosols and Nucleation*, Vienna, Austria.
- KEADY P.B., QUANT F.R., SEM G.J. (1983). « Differential mobility particle sizer: a new instrument for high resolution aerosol size distribution measurement below 1 µm ». *TSI Quarterly*, **9**, 3.
- KEROUANTON D., TYMEN G., BOULAUD D. (1996). « Small particle diffusion penetration of an annular duct compared to other geometries ». *J. Aerosol Sci.*, **27**, 345.
- KNUTSON E.O., WHITBY K.T. (1975). « Accurate measurement of aerosol electric mobility moments ». *J. Aerosol Sci.*, **6**, 443.
- KNUTSON E.O. (1976). « Extended electric mobility method for measuring aerosol particle size and concentration ». In *Fine Particles* (Edited by Liu B.Y.H.) Academic Press, N.Y.
- KOUSAKA V., NIIDA T., OKUYAMA K., TANAKA H. (1982). « Development of a mixing type condensation nucleus counter ». *J. Aerosol Sci.*, **13**, 231.
- KOUSAKA V., OKUYAMA K., ADACHI M. (1985). « Determination of particle size distribution of ultrafine aerosols using a differential mobility analyser ». *Aerosol Sci. Technol.*, **4**, 209.
- KOUSAKA V., OKUYAMA K., ADACHI M., MIMURA T. (1986). « Effect of brownian diffusion on electrical classification of ultrafine aerosol particles in differential mobility analyser ». *J. Chem. Engng. Jpn.*, **19**, 401.
- LEBRONEC E., BOULAUD D., GOUGEON R.M., POURPRIX M., RENOUX A. (1996). « Les analyseurs différentiels de mobilité électrique, une nouvelle méthode pour la détermination de la densité et de la masse des aérosols », **1**, 161 ASFERA, Paris.
- LIU B.Y.H., PUI D.Y.H. (1974a). « A submicron aerosol standard and the primary, absolute calibration of the condensation nuclei counter ». *J. Colloid and Interface Sci.*, **47**, 155.
- LIU B.Y.H., PUI D.Y.H. (1974b). « Equilibrium bipolar charge distribution of aerosols ». *J. Colloid and Interface Sci.*, **49**, 305.
- LIU B.Y.H., PUI D.Y.H., HOGAN A.W., RICH T.A. (1975). « Calibration of the Pollak counter with monodisperse aerosols ». *J. appl. Met.*, **14**, 46.
- LIU B.Y.H., PUI D.Y.H., MCKENZIE R.L., AGARWAL J.K., JAENICKE R., POHL F.G., PREINING O., REICHEL G., SZYMANSKY W., WAGNER P.E. (1982). « Intercomparison of different absolute instruments for measurement of aerosol number concentration ». *J. Aerosol Sci.*, **13**, 429.
- LIU B.Y.H., PUI D.Y.H. (1975). « On the performance of the electrical aerosols analyzer ». *J. Aerosol Sci.*, **6**, 249-264.
- LIU B.Y.H., LEVY J. (1980). « Generation of submicron sulfuric acid aerosol by vaporisation and condensation ». In *Generation of aerosols and Facilities for Exposure Measurements* (K. Willeke, ed.). Ann Arbor Science Publishing, Ann Arbor, MI.
- LOSCERTALS I.G., FERNANDEZ DE LA MORRA J. (1993). « Characterisation of electrospray-generated nanoparticles in hypersonic impactor ». *Proc. Int. Workshop on the Synthesis and Measurement of Ultrafine Particles*, Delft, 28-29 May (Edited by Marijnissen J.C.M. and Pratssinits S.). Delft University Press, Netherland.
- MALET J., MONTASSIER N., BOULAUD D., RENOUX A. (1996a). « Diffusion of aerosols with in flight formation in laminar tube flow ». *J. Aerosol Sci.*, **27**, S261.
- MALET J., MONTASSIER N., BOULAUD D., RENOUX A. (1996b). « Détermination expérimentale du coefficient de diffusion du ²¹⁸Po ». *Actes ASFERA*, Paris.
- MESBAH B. (1994). « Le spectromètre de mobilité électrique circulaire ; performances et applications ». Thèse de l'Université Paris XII. France.
- MESBAH B., FITZGERALD B., HOPKE P., POURPRIX M. (1996). « Mobilité des particules ultrafines radioactives ; nouvelle technique de mesure ». *Actes de l'ASFERA*, Paris.
- METAYER Y. (1982). « Techniques de mesure de l'aérosol fin ». Thèse de l'Université, Paris XII. France.
- METAYER Y., PERRIN M.L., MADELAINE G.J., (1982). « Analysis of a continuous flow condensation nuclei counters ». *J. Aerosol Sci.*, **13**, 170.
- NOLAN P.J. et POLLAK L.W. (1946). *Proc. R. Irish Acad.*, Dublin, **51**, A2, 9.
- NOLAN P. J. (1972). « The photoelectric nucleus counter ». *Sc. Proc. R. Dublin Soc.*, **A4**, 161.
- O'CONNOR T.C., RODDY A.F. (1966). *J. Rech. Atmos.*, **2**, 239.
- O'CONNOR T.C., SHARKEY W.P., FLANAGAN V.P. (1961). « Observations on the Aitken nuclei in atlantic air ». *Q.J.R.M.S.*, **87**, 105.
- OLAWOYIN O.O., RAUNEMAA T.M., HOPKE P.K. (1995). « A system for aerodynamically sizing ultrafine radioactive particles ». *Aerosol Sci. Technol.*, **23**, 121.
- PAUGAM (1978). « Etude des principaux paramètres électriques de l'air, sur un site côtier, en atmosphère peu polluée ». Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale de Brest.
- PHALEN R. F. (1972). « Evaluation of an exploded-wire aerosol generator for use in inhalation studies ». *J. Aerosol Sci.*, **3**, 395.
- POURPRIX M., DAVAL J., BERNE P. (1990). « Device permitting the controlled deposit of fine particles on surfaces ». AAAR 90 Meeting, Philadelphia, PA, June 18-22.

- POURPRIX M., DAVAL P. (1990). « Electrostatic precipitation of aerosols on wafers, a mobility spectrometer » (S. Masuda and K. Takahashi, eds.) Pergamon Press, Vol. 2.
- REBOURS A. (1994). « Etude de la détection et de la granulométrie en temps réel de l'aérosol ultrafin par un système de grossissement de particules ». Thèse de l'Université Paris XII. France.
- REBOURS A., BOULAUD D., RENOUX A. (1996). « Recent advances in nanoparticle size measurement with a particle growth system combined with an optical counter - a feasibility study ». *J. Aerosol Sci.*, **27**, 1227.
- REISCHL G.P. (1981). « On the equivalence of low pressure impactor and differential mobility analyser data for submicron particle size distributions ». *Proceedings of 9th Annual Conference of GESELLSCHAFT Fur Aerosolforschung*, Duisburg, West Germany.
- RENOUX A. (1996). « Radon and natural indoor radioactive aerosol ». *IDOJARAS*, **100**, 89.
- SCHEIBEL H.G., PORSTENDORFER J. (1983). « Generation of monodisperse Ag- NaCl- Aerosols with particle diameters between 2 and 300 nm ». *J. Aerosol Sci.*, **14**, 113.
- SEM G. J. (1975). « Design an application of an electrical size analyser for submicron aerosol particles ». *Analysis Instrumentation Vol. 13.*, *Proceedings of the 21st Annual ISA Analysis Instrumentation Symposium*, Instrument society of America, 400 Stanwix St., Pittsburgh, Pa. 15222.
- SKAPSOV A.Z.S., BAKLANOV A.M., DUBTSOV S.N., LAULAINEN N.S., SEM G., KAUFMAN S. (1996). « Measurement of ultrafine aerosol particle size below 15 nm by a diffusion battery ». *J. Aerosol Sci.*, **27**, S167.
- SINCLAIR D., HOOPS G.S. (1975). « A continuous flow condensation nucleus counter ». *J. Aerosol Sci.*, **6**, 1.
- SINCLAIR D. (1986). « Measurement of nanometer aerosols ». *Aerosol Sci. Technol.*, **5**, 187.
- SPURNY K., HAMPLE V. (1965). « Preparation of radioactive labeled condensation aerosols: I. aerosols of sodium chloride, silver iodide and sulfuric acid ». *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 507.
- SPURNY K., LODGE J.P. (1968). « Aerosol filtration by means of nuclepore filters ». *Atmos. Environ.*, **2**, 429.
- SPURNY K., LODGE J.P. (1972). « Preparation of radioactive labeled condensation aerosols -V- ». *A.J.H.A.J.*, **33**, 431.
- SPURNY K., LODGE J.P. (1973). « Herstellugen hoch-disperser modell-aerosole fur storbeforschung and filter-prufung ». *Staub-Reinalt. Luft.*, **33**, 166.
- SPURNY K., OPIELA H., WEISS G., LODGE J. P. (1980). « On the preparation of highly dispersed radioactively labled condensation aerosols of silver and silver compounds ». *Atmos. Environ.*, **14**, 871.
- STOLZENBURG M. R., McMURRY P. H. (1984). « A theoretical model for ultra-fine aerosol condensation nucleus counter » in *Aerosol* (Edited by Liu B.Y.H., Pui D.Y.H., Fissan H.J.), Elsevier N.Y.
- STOLZENBURG M. R. (1988). « An ultrafine aerosol size distribution measuring system ». Ph. D. thesis University of Minnesota, Minneapolis.
- SUTUGIN A.G., FUCHS N.A. (1970). « Formation of condensation aerosols under rapidly changing environmental conditions - theory and methyod of calculation ». *J. Aerosol Sci.*, **1**, 287.
- SUTUGIN A.G., FUCHS N.A., KOSTEV E.I. (1971). « Formation of condensation aerosols under rapidly changing enviromental conditions - non coagulated, high dispersed aerosols ». *J. Aerosol Sci.*, **2**, 361.
- TARONI G., PRODI V., MELANDRI L., BOMPANE G.F., ZAIACOMO T. FORMIGNANI M. (1974). « Production of ultrafine monodisperse aerosols by condensation ». *Proceeding of the GAef-meeting* Bad Sooden, Germany.
- TEN BRINK H.M., PLOMP A., SPOELSTRA H., VAN DE VATE J.F. (1983). « A high resolution electrical mobility aerosol spectrometer ». *J. Aerosol Sci.*, **14**, 589.
- TYMEN G., LE BIHAN O., DROAL C. (1995). « Evolution dynamique de la distribution en taille des particules atmosphériques ultrafines à la station cotière de Porspoder ». 20 Actes ASFERA, Paris.
- VONNEGUT B., NEUBAUER R.L. (1952). « Production of monodisperse liquid particles by electrical atomisation ». *J. Colloid Sci.*, **7**, 616.
- WANG S.C., FLAGAN R. C. (1990). « Scanning electrical mobility spectrometer ». *Aerosol Sci. Technol.*, **13**, 230.
- WANG H.C. (1993). « Thermal rebound of nanometer particles in a diffusion battery ». *Aerosol Sci. Technol.*, **18**, 180.
- WIEDENSOHLER A., AALTO P., COVERT D., HEINTZENBERG J., McMURRY P.H. (1994). « Intercomparaison of four methods to determine size distributions of low concentration ultrafine aerosols with illustrative data from arctic ». *Aerosol Sci. Technol.*, **21**, 95.
- WILSON J. C., HYUN, J. H., BLACKSHEAR E. D., (1983). « The function and response of an improved stratospheric condensation nucleus counter ». *J. Geophys. Res.*, **88**, 6781.
- WINKLMAYER W., REISCHEIL A.O., LINDNER A.O., BERNER A. (1991). « A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1 000 nm ». *J. Aerosol Sci.*, **22**, 289.
- YAMADA Y., CHENG Y.S., ORMAN M.M. (1988). « Evaluation of a coarse screens a diffusion cell material for ultrafine aerosols below 0,02 µm ». *J. Aerosol Sci.*, **19**, 733.
- YEAH H.C., CHENG Y.S. ORMAN M.M. (1982). « Evaluation of various types of wire screens as diffusion battery cells ». *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 12.
- ZHANG S.H., AKUTSU Y., RUSSELL L.M., FLAGAN R.C., SEINFELD J.H. (1995). « Radial differential mobility analyser ». *Aerosol Sci. technol.*, **23**, 357.
- ZELENY J. (1915). « On the conditions of instability of electrified drops, with applications to the electrical discharge from liquid points ». *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **18**, 71.
- ZELENY J. (1917). « Instability of electrified surfaces ». *Phys. Rev.*, **10**, 1.