

Emissions particulières d'échappements de moteurs Diesel M-436

Cette méthode décrit le prélèvement Actif sur cyclone et l'analyse par la technique thermo-optique de la (des) substance(s) : **Emissions particulières d'échappements de moteurs Diesel**

Données de validation _____ validation complète

Numéro de la méthode _____ M-436

Substances

Informations générales

Nom
Particules diesel
Carbone élémentaire

Nom	Numéro CAS	Formule Chimique	Masse molaire
Particules diesel			
Carbone élémentaire	7440-44-0	C	12,01

Substance	données de validation
Carbone élémentaire	Validation_339

Principe et informations

- Cette méthode s'applique à la fraction alvéolaire des émissions d'échappements de moteurs Diesel et détermine la concentration en carbone élémentaire, traceur retenu par le CIRC. Le carbone élémentaire constitue le squelette des particules carbonées émises par les échappements.
- Compte tenu de la forme sous laquelle le carbone est présent dans les particules émises, qui dépend du processus et de la température de la combustion du carburant, plusieurs états du carbone sont définis sur la base des considérations analytiques suivantes [1] :
 - Le carbone total (TC « Total Carbon ») est la quantité totale de carbone présent dans l'échantillon analysé,
 - Le carbone organique (OC « Organic Carbon ») est la fraction du carbone total présente dans l'échantillon et qui sera volatilisée ou pyrolysée pendant l'analyse,
 - Le carbone élémentaire (EC « Elemental Carbon ») est la fraction du carbone total présente dans l'échantillon, caractérisée par son absence de volatilité et son inertie chimique.
- Les émissions d'échappements de moteurs Diesel ne disposent actuellement d'aucune valeur limite en France.

La directive européenne 2019/130 du 16 janvier 2019 [2] fixe une valeur limite d'exposition professionnelle applicable à partir du 21 février 2023 pour l'ensemble des activités, hormis l'extraction souterraine et le creusement de tunnels pour une application au 21 février 2026 :

VLEP-8h = 0,05 mg.m⁻³ mesurée sous forme de carbone élémentaire.

Aucune valeur limite d'exposition professionnelle court terme n'est définie et la notation « peau », traduisant une pénétration cutanée importante contribuant à la charge corporelle, n'est pas retenue.

- Il a été retenu de prendre en compte la fraction alvéolaire des émissions particulières d'échappements de moteurs Diesel au regard de la taille des particules considérée : particules fines de diamètre inférieur à 2,5 µm incluant les particules ultrafines de taille inférieure à 0,1 µm.
- Actuellement, aucun matériau de référence primaire traçable pour l'analyse du carbone organique et du carbone élémentaire n'est disponible et aucune distinction scientifique absolue n'est, de ce fait, possible entre le carbone élémentaire et le carbone organique.

Principe de prélèvement et d'analyse

Etat physique _____ Particules en suspension (liquides ou/et solides)

Type de prélèvements _____ Actif

Généralités sur le prélèvement des aérosols ¹

¹ <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-generalite-aerosol.pdf>

Nom du dispositif _____ cyclone

Technique analytique _____ ANALYSE THERMO-OPTIQUE[®] Protocole EUSAAR 2 mode de correction optique en transmission.

Détecteur _____ IONISATION DE FLAMME (FID)

Domaine d'application

Substance	Quantité minimum sur le dispositif	Quantité maximum sur le dispositif
Carbone élémentaire	1 à 1,8 µg exprimés en EC selon le dispositif	423 µg EC si EC/TC = 0,3

Liste des réactifs

- ACETONE
- ACIDE CHLORHYDRIQUE
- DICHLOROMETHANE
- EAU ULTRAPURE
- n-HEXANE
- SUCROSE

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire ²

² <http://www.inrs.fr/media.html?reflNRS=ED%20953>

Méthode de prélèvement

Principe général du prélèvement ³

³ <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-principe.pdf>

Nombre d'éléments (dispositifs) composant le dispositif en série _____ 1

Dispositif de prélèvement

Type de dispositif _____ ■ CASSETTE 37 mm
 ■ SELECTEUR de PARTICULES ALVEOLAIRES

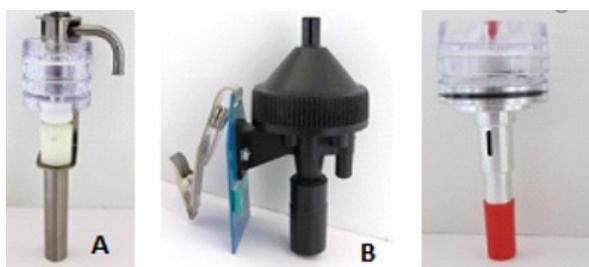
Support ou substrat de collecte _____ ■ FILTRE FIBRE DE QUARTZ

Préparation du substrat :

Les filtres en fibre de quartz sont décarbonés avant utilisation afin d'éliminer les traces possibles de produits organiques issus des liants utilisés (ou autre pollution) et obtenir des valeurs aussi faibles que possible pour les témoins. Les filtres sont maintenus dans un four à moufle porté à 480°C pendant 24 heures afin d'éliminer le maximum de matières carbonées résiduelles.

Commentaires, conseils, consignes :

Le prélèvement est réalisé à l'aide d'un dispositif prélevant la fraction alvéolaire de l'aérosol sur un filtre en fibre de quartz. Les cyclones de type Dorr-Oliver (A), Higgins-Dewell (B)(SIMPEDS [1]), ou Dust Cyclone Aluminium (C), sont les dispositifs validés et donc à utiliser pour le prélèvement. Le sélecteur est équipé d'une cassette renfermant le filtre de diamètre 37. Afin d'optimiser l'homogénéité de la répartition des particules sur l'ensemble de la surface du filtre de collecte, la liaison cyclone-cassette ne devra pas réduire la section de l'orifice d'entrée du flux d'air dans la cassette et devra être externe à l'orifice.



Conditions de prélèvement

Temps de prélèvement maximum _____ 8

Particularités, commentaires, conseils :

Cyclone	Fraction alvéolaire débit
Dorr-Oliver	1,5 L/min
Higgins-Dewell (SIMPEDS)	2,2 L/min
Dust Cyclone Aluminium	2,5 L/min

Pompe de prélèvement

- Pompe à débit de 0,8 à 3,5 L/min

Utilisation d'un cyclone pour le prélèvement d'aérosols⁴

⁴<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-cyclone.pdf>

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire⁵

⁵<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-principe.pdf>

Préparation de l'analyse

Durée de conservation testée et validée pour les prélèvements _____ 12 mois

Conditions de conservation testée et validée pour les prélèvements :

Après prélèvement, les filtres peuvent être conservés, en attente d'analyse, dans la cassette porte-filtre obturée avec ses bouchons ou être extraits de la cassette et placés individuellement dans des dispositifs adaptés au diamètre du filtre, de type boîte porte-filtre en polystyrène cristal, boîte de type « Pétri » en verre ou polystyrène cristal.

Dans ces conditions et à température ambiante, à l'abri de toute pollution particulière, les échantillons peuvent être conservés jusqu'à une année sans perte notable de la fraction carbone élémentaire de l'échantillon. Par contre la fraction organique ne sera pas conservée sur une période aussi longue.

1 étape de préparation :

Étape de préparation n° 1

Type de préparation _____ ■ Découpe

Commentaires :

Seul un poinçon du filtre de 1 ou 1,5 cm² (1x1 cm ou 1x1,5 cm) est analysé. La découpe doit être adaptée au support amovible en quartz sur lequel est placé l'échantillon durant l'analyse.

La surface de collecte du filtre doit être connue car elle intervient dans le calcul final de la concentration en carbone élémentaire dans l'air. L'opérateur doit la mesurer directement sur le filtre, ou l'estimer indirectement à partir du diamètre interne de la cassette porte-filtre. Cette mesure peut être réalisée une seule fois ou de temps en temps, et être utilisée comme paramètre invariable.

1 condition analytique :

Condition analytique n° 1

Les conditions analytiques utilisées lors du développement de la méthode sont décrites dans les données de validation.

Technique analytique _____ ■ ANALYSE THERMO-OPTIQUE
■ Protocole EUSAAR 2 mode de correction optique en transmission.

Détecteur _____ ■ IONISATION DE FLAMME (FID)

Commentaires, conseils ou conditions particulières :

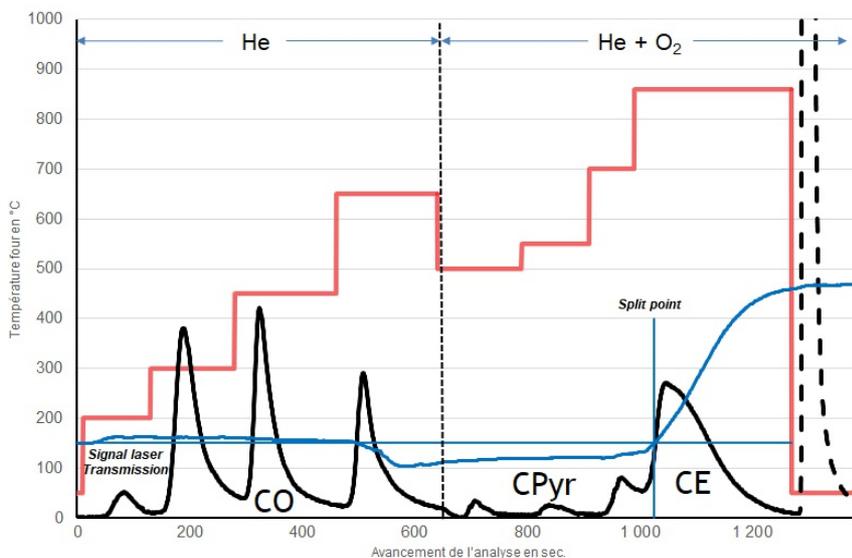
La méthode thermique avec correction optique en transmission (TOT) de quantification du carbone élémentaire dans un échantillon d'aérosol prélevé au travers d'un filtre de quartz allie volatilisation et oxydation thermique. Dans un premier temps, l'échantillon est chauffé graduellement dans une atmosphère inerte (He) à différentes températures pour vaporiser le carbone organique. Dans un second temps l'échantillon est porté par paliers successifs à 850°C dans une atmosphère oxydante (He/O₂, 90/10) afin d'oxyder par combustion le carbone non vaporisé, carbone pyrolytique et élémentaire. Le carbone des substances qui se volatilisent pendant la phase sous hélium est oxydé en CO₂ par un catalyseur au MnO₂, avant d'être réduit en CH₄ pour être quantifié par un détecteur à ionisation de flamme (FID). Pour discriminer le carbone pyrolytique du carbone élémentaire, la transmission d'un faisceau laser à travers l'échantillon est mesurée tout au long de l'analyse. Le carbone pyrolytique absorbe la lumière, sous atmosphère inerte, sa formation se traduit par la diminution de la transmission, sous atmosphère oxydante, lorsqu'il se consume, le filtre s'éclaircit et la transmission augmente. La combustion du carbone pyrolytique est conventionnellement supposée achevée lorsque la transmission retrouve sa valeur initiale. le carbone oxydé à partir de ce point (appelé "split-point") est alors considéré comme le carbone élémentaire constitutif de la particule.

Thermogramme d'une analyse sous protocole thermique EUSAAR 2 et correction optique en transmission :

Courbe rouge : profil de température en °C du protocole EUSAAR2

Courbe noire : signal FID

Courbe bleue : mesure de la transmission du rayon laser au travers du filtre



Cas des prélèvements effectués dans les atmosphères du BTP et les carrières (atmosphère polluée par des particules de carbone inorganique, carbonates...)

- Avant l'analyse, exposer durant 3 heures le filtre à des vapeurs d'acide chlorhydrique de concentration 6M pour libérer le dioxyde de carbone d'origine minérale. Cette méthode peut entraîner des dommages irréversibles à l'analyseur si elle est mal maîtrisée. Un lavage par immersion du poinçon dans l'eau ultra-pure suivi d'un séchage en étuve, limite ce risque.

Cas des prélèvements effectués dans une atmosphère très polluée (filtres très sombres ou noirs ou transmission du poinçon introduit dans le four représentant moins de 5 % de la valeur d'un poinçon de filtre quartz vierge (valeur du poinçon précédent en fin d'analyse)) :

- avant l'analyse, laver les filtres à l'aide d'un mélange de solvants, (dichlorométhane/n-hexane/acétone 1/2/2) et sécher afin d'éliminer le maximum de composés organiques et améliorer la transmission du faisceau laser durant l'analyse.

Étalonnage et expression des résultats

La méthode d'étalonnage indiquée est celle utilisée lors du développement.

Principe d'étalonnage _____ interne

Etalon interne :

Hélium/Méthane

Commentaires :

En l'absence d'un étalon primaire traçable à concentration connue de carbone élémentaire dans une matrice de carbone organique en partie pyrolysable, l'étalonnage prend en compte l'ensemble du carbone présent dans l'échantillon analysé, quelque soit sa forme, organique, élémentaire, pyrolytique et minérale.

Principe de l'étalonnage : La concentration en carbone est déterminée par un étalonnage interne piloté par l'analyseur. L'étalonnage interne est lui-même paramétré par un étalonnage externe réalisé au plus tous les 6 mois dont la qualité est vérifiée chaque jour par l'analyse d'un échantillon dopé.

L'étalonnage interne est réalisé à la fin de chaque analyse, il définit la masse de carbone élémentaire piégée sur le poinçon de filtre analysé. Un volume connu d'un mélange étalon hélium/méthane est injecté dans l'analyseur lorsque l'analyse de l'échantillon prend fin, la réponse du détecteur FID à cette quantité connue de méthane rapportée à un coefficient de réponse convertissant l'intégration de la surface du pic étalon en μg de carbone permet de calculer une concentration en μg de carbone pour la surface en cm^2 du poinçon analysé.

Le coefficient de réponse, signal FID pour une quantité connue de méthane/ μg carbone, est calculé par étalonnage externe et dopage de poinçons de filtres en fibres de quartz décarbonés avec 8 à 12 μL de solutions de concentrations connues de sucrose dans l'eau ultra-pure. La concentration de carbone dans l'eau ultra-pure est au préalable vérifiée et intégrée, si non nulle, à la concentration totale de carbone de l'étalon sucrose. Il sera préparé une solution de sucrose pour chaque concentration participant à la construction de la gamme d'étalonnage, le dépôt sur filtre étant d'un volume compris entre 8 et 12 μL , connus précisément par détermination volumétrique et/ou gravimétrique.

Principales caractéristiques de l'étalon Sucrose :

N° CAS : 57-50-1

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

T°C de fusion : 185-187°C

Masse molaire : 342,308 g

Masse molaire de carbone : 144,132 g

% de carbone/mole de sucrose : 42,11 %

Calcul de la concentration dans l'air :

L'analyseur rend un résultat exprimé en μg de carbone élémentaire pour un centimètre carré de filtre. Pour déterminer la concentration massique en carbone élémentaire dans l'air, il est nécessaire d'utiliser la formule suivante :

$$EC = m_{EC} \times A/V$$

EC est la concentration atmosphérique en carbone élémentaire, exprimée en microgrammes par mètre cube prélevé ($\mu\text{g EC}/\text{m}^3$),

m_{EC} est la masse de carbone élémentaire déterminée par l'analyse et exprimée en microgrammes pour un centimètre carré de filtre ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$),

A est la surface de collecte du filtre analysé exprimée en centimètres carrés (cm^2),

V est le volume d'air prélevé exprimé en mètres cubes (m^3).

Contacts

metropol@inrs.fr

Bibliographie

[1] : Air ambiant - Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) prélevés sur filtre - Norme NF EN 16909. Indice de classement : X 43-041. la Plaine Saint Denis : AFNOR, 2017.

[2] : Directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail.

[3] : CAVALLI F, PUTAUD J, VIANA M, YTTRI K, GENBERG J. Toward a Standardised Thermal-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon : The EUSAAR Protocol. Atmos. Meas. Tech. 2010, 3 (1) pp. 79-89.

[4] : Oury B, Mélin S, Pelletier E - Prélèvement et analyse des particules émises par les échappements des moteurs Diesel dans les atmosphères de travail. Note scientifique et technique **NS 372**⁶ ; Août 2021

⁶<https://www.inrs.fr/inrs/recherche/etudes-publications-communications/doc/publication.html?refINRS=ET2015-004%2FP2021-130%2Fns372>

Historique

Version	Date	modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
M-436/V01-1	Mars 2021	Nouvelle méthode de dosage des particules diesel. remplace la méthode M-341 déclarée obsolète.
M-436/V01-2	Septembre 2021	Ajout référence bibliographique NS 372.
M-436/V01-3	Avril 2022	Ajout détails incertitudes dans les données de validation