



HAL
open science

Recherche d'une méthode alternative à la méthode thermique avec détection coulométrique pour le dosage des particules émises par les moteurs diesels

Benoît Oury

► **To cite this version:**

Benoît Oury. Recherche d'une méthode alternative à la méthode thermique avec détection coulométrique pour le dosage des particules émises par les moteurs diesels. [Rapport de recherche] Notes scientifiques et techniques NS 329, Institut National de Recherche et de Sécurité(INRS). 2014, 31p. hal-01428736

HAL Id: hal-01428736

<https://hal-lara.archives-ouvertes.fr/hal-01428736>

Submitted on 6 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

scientifique & technique
note
note scientifique
& technique
scientifique
technique

**Recherche d'une méthode alternative
à la méthode thermique avec détection
coulométrique pour le dosage des
particules émises par les moteurs diesel**

Revue bibliographique

Recherche d'une méthode alternative à la méthode thermique avec détection coulométrique pour le dosage des particules émises par les moteurs diesel

Revue bibliographique

Benoît Oury

Département Métrologie des polluants
Laboratoire Chimie analytique organique

NS 329
novembre 2014

**RECHERCHE D'UNE METHODE ALTERNATIVE A LA METHODE THERMIQUE AVEC DETECTION
COULOMETRIQUE POUR LE DOSAGE DES PARTICULES EMISES PAR LES MOTEURS DIESEL:**

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

MP/CAO NOVEMBRE 2014

B. OURY

Cette revue bibliographique recense les méthodes utilisées pour évaluer le carbone élémentaire présent dans les émissions diesel, méthodes différées qui permettent de couvrir une période de temps assez longue pour évaluer l'exposition d'un salarié. Les analyseurs en continu, non portables ou dont le signal ne peut être intégré sur une période de temps, sont en dehors du champ d'application de ce travail. Il en est de même pour les techniques de comptage et/ou de caractérisation des particules, non spécifiques, elles ne sont utilisables qu'à la source de l'émission où l'origine « diesel » des particules est identifiée.

Les sigles et abréviations utilisées dans le texte sont regroupés en Annexe 1.

LE DIESEL

Le fonctionnement du moteur diesel repose sur l'auto-inflammation par compression du gazole pulvérisé et de l'air dans un cylindre. L'augmentation subite de la température de 600 à 1500°C crée une surpression qui repousse le piston. Le carburant des moteurs diesel est constitué d'hydrocarbures, essentiellement une coupe d'alcane centrée autour de C₁₆H₃₄.

LES EMISSIONS DIESEL, CARACTERISTIQUES ET COMPOSITION

Les émissions diesel sont un mélange complexe et variable de gaz et de particules. La phase gazeuse renferme essentiellement du dioxyde et du monoxyde de carbone, des oxydes d'azote, des hydrocarbures ainsi que d'autres composés organiques volatils et semi-volatils. La fraction solide comprend des particules majoritairement constituées d'un noyau carboné et d'hydrocarbures adsorbés en surface.

Lors de l'auto-inflammation du mélange air/carburant en un ou plusieurs points de la chambre de combustion, le carburant est craqué en CO₂ et H₂O. En dehors de ces points, la combustion n'est pas optimale ; les zones à grand excès d'air provoquent la formation d'oxydes d'azote et les zones trop riches en carburant génèrent des "imbrûlés" et des sphérules carbonées petites et identifiées comme étant des nodules de carbone (nanoparticules d'environ 15 à 300 nm). Suit une séquence rapide d'élaboration d'une structure complexe, les nodules s'agglomèrent en agrégats qui deviennent des structures de base indivisibles. Des dizaines d'agrégats fortement adhérents entre eux peuvent former dans un troisième temps des agglomérats de taille micrométrique (cf. Fig. 1 & 2). La masse de carbone des sphérules qui constituent le squelette de l'agglomérat représente la fraction "carbone élémentaire" de la particule (EC pour elemental carbon). L'EC est constitué essentiellement d'enchaînement d'atomes de carbone sous une forme proche du graphite qui lui confère la propriété d'absorber fortement la lumière, d'être réfractaire, inerte et insoluble.

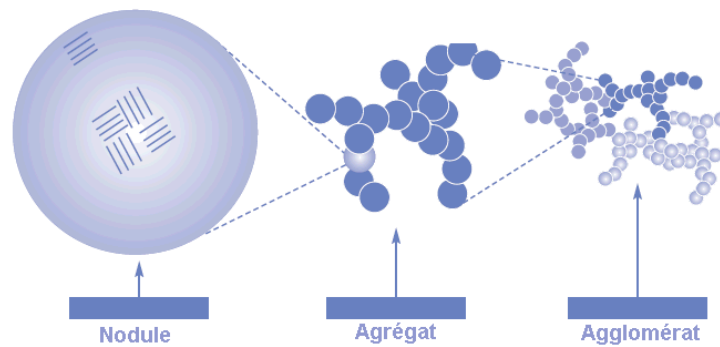


Figure 1 : Développement d'une particule diesel à l'émission et après l'émission. Adapté de : *Carbon Black User's Guide, Safety, Health, & Environmental Information. International Carbon Black Association, 2004.*

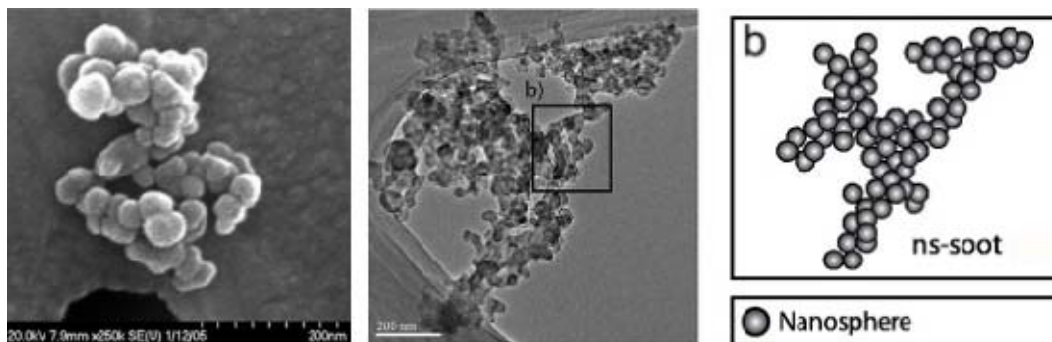


Figure 2 : Images en microscopie électronique à transmission d'un agrégat et d'un agglomérat de nanosphères de carbone et schéma d'un agrégat de nanosphères (b) (Buseck P.R. et al., 2012)

Selon les auteurs, la distribution de la taille (mobility diameter) des particules décrit assez bien une loi log-normale (déviations standard géométriques 1,8-1,9), peu sensible au type de moteur et de carburant. Le diamètre aérodynamique médian des agrégats et/ou agglomérats en sortie du véhicule se situe entre 60 et 100 nm (Burtscher H., 2005). Cette distribution traduit l'équilibre entre la coagulation des noyaux en agrégats et la fragmentation des agglomérats. La concentration en particule est, par contre, très sensible au type de moteur, à son régime et son carburant (Kittelson D.B., 1998 ; Park K. et al., 2004 ; Kasper M., 2007),

L'oxydation complète ou incomplète du carburant et de ses additifs génère des composés organiques, plus ou moins oxydés et fonctionnalisés, qui se répartissent, selon leur volatilité, entre la phase gazeuse et la phase solide. La fraction s'adsorbant en surface des particules émises est volatile à haute température et constitue la fraction carbone organique de la particule (OC pour organic carbon). Selon le type de carburant, le type de moteur, son régime, son système de filtration et divers autres paramètres, la fraction organique représente 10 à 80% de la masse totale de la particule diesel et peut comprendre plus de 1000 composés différents dont des composés mono et poly-aromatiques, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des nitro-HAP (Liang F. et al., 2005 ; Matti Maricq M., 2007).

La phase particulaire renferme aussi des sulfates inorganiques, en faibles quantités depuis la désulfuration du gazole ($< 10 \text{ ppm}_{\text{masse}}$), ainsi que des traces de métaux et d'oxydes métalliques (Zn, Cr, Fe, Cu ...) qui proviennent du carburant, de ses additifs et des organes mobiles du moteur suite à l'arrachement de particules par friction mécanique (cf. Fig. 3).

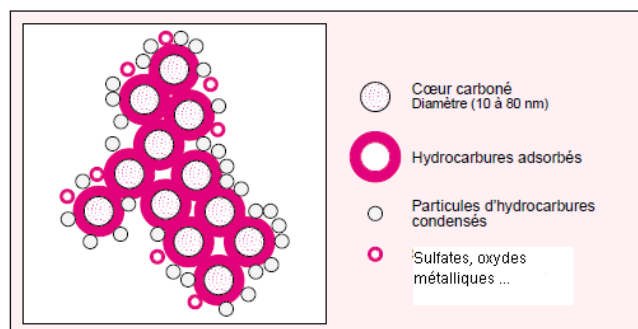


Figure 3 : Schéma d'une particule diesel sur laquelle s'adsorbent des hydrocarbures et des composés organiques et inorganiques. Ces particules peuvent s'agglomérer pour former des agrégats (Boland S. et al., 2001)

La contribution de ces divers polluants, le ratio fraction gazeuse et particulaire et le nombre de particules, varient fortement en fonction du carburant et de ses additifs, du type de moteur, son régime, ses réglages et son système de dépollution. (Hernandez Carucci J.R. et al., 2011; Neef J.P. et al., 1996 ; Magagnotti N. et al., 2013).

Le tableau 1 regroupe les caractéristiques physiques et chimiques des particules diesels des véhicules postérieurs à 1990 (Long C.M et al., 2013).

Propriétés chimiques et physiques	Particules de black carbon dans l'air ambiant <i>Emissions diesel, moteurs modèles de 1990 à 2012</i>
Aspect	Chaînes complexes, agrégats et particules sphériques agglomérées ^{1,2}
Taille des particules primaires	15 à 40 nm ^{1,2,3}
Taille des agrégats et agglomérats	Plusieurs dizaines de nm au µm, médiane 60-100nm ^{1,2}
Surface active (m ² /g)	30 à 90 ⁴ ; 108 ^{3,5}
Densité (g/cm ³)	1,5 ⁴ ; <1 à 1,4 ¹
Carbone total (% de la masse totale)	~50 à 90% ⁴ ; 54 à 77% ¹
Carbone élémentaire	Moyenne 75%, de 33 à 90% ⁴ ; 25 à 52% ¹
Carbone organique	Moyenne 19%, de 7 à 49% ⁴ ; 20 à 48% ¹ , 20% ³
Ratio H/C	0,041 ⁵
Espèces inorganiques (%)	Moyenne 2%, 1 à 5% ¹
Espèces org. extractibles aux solvants	20% ou moins ¹ ; ~36% ⁵
Hydrocarb. Arom. Polycycliques (mg/kg)	Jusqu'à 10 000 ⁴ ; 240-400 ¹ ; ~85 ⁶

Tableau 1 : Caractéristiques physiques et chimiques des particules de black carbon émises par les véhicules diesel dans l'atmosphère (période 1990-2012). Sources : 1) Shi et al., 2000. 2) Burtscher H., 2005. 3) Stoeger et al., 2006. 4) US EPA, 2012. 5&6) Fernandes et al., Part. 1 & 2, 2003.

Hesterberg et al. (2011) comparent, à partir de prélèvements réalisés sur des autoroutes américaines, le taux d'émissions des moteurs diesel traditionnels (avant 1998) avec celui

des moteurs de nouvelle génération (2007) ainsi que la composition des émissions (cf. Fig. 4). Il est important de noter que les moteurs récents émettent 50 fois moins que leurs prédécesseurs. Les émissions des véhicules essence interfèrent peu, principalement gazeuses, les particules moins nombreuses, renferment surtout des métaux et des condensats d'huiles et peu de carbone élémentaire ($\approx 1\%$).

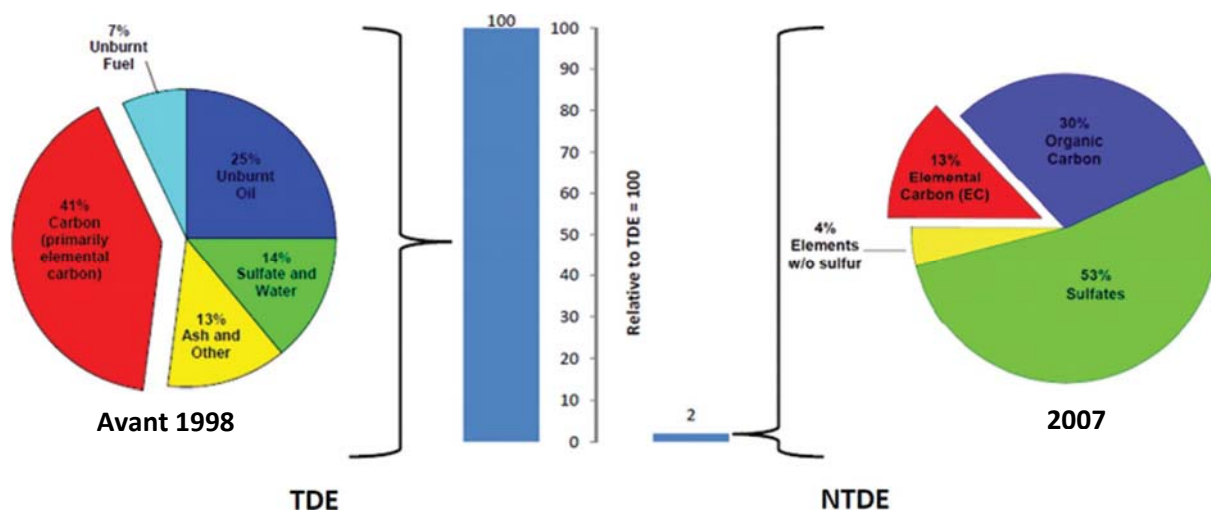


Figure 4 : Représentation du niveau de concentration relative et de la composition des particules émises par les moteurs diesel traditionnels TDE (*Kittelson D.B., 1998*) et de nouvelle génération NTDE (*Khalek I.A. et al., 2011*)

La composition des particules émises par les véhicules des années 1990 est assez cohérente avec celle donnée par C.M. Long (2013) si nous considérons les différences de définitions entre les deux études, telle l'huile non brûlée en grande partie assimilable au carbone organique.

Une étude réalisée sur 11 mois (10/09 à 08/10) au centre de Lyon par la surveillance de la qualité de l'air donne une composition chimique des particules PM 2.5 proche de celle relevée par Hesterberg et al. pour les véhicules les plus récents. Les particules analysées sont issues principalement des moteurs diesels mais aussi de diverses autres sources urbaines, chauffage, érosion naturelle ou mécanique... Leur composition est la suivante (www.atmo-rhonealpes.org) :

- 20 à 30% de la masse est constituée de matière organique carbonée, principalement acides, alcanes, HAP et sucres (lévoglucosan, traceur du bois). En période hivernale (chauffage) cette fraction peut dépasser 60%. L'extraction de cette phase organique par un solvant, ou toutes autres méthodes, reste difficile et partielle du fait de la multiplicité des molécules présentes.
- 2 à 15% de EC,
- 30 à 45% d'espèces ioniques dont nitrate et sulfate d'ammonium,
- 4% de poussières minérales ou crustales provenant de l'exploitation et l'érosion des sols, sable du désert, sels marins,
- 10 à 30% de la masse des particules restent de nature et d'origine indéterminées.

Ces études montrent que l'évolution de la technologie diesel n'a pas seulement réduit le nombre de particules émises (PM 2.5) mais aussi modifié leur composition.

LA TOXICOLOGIE

En juin 2012, le CIRC a réexaminé les gaz d'échappement des moteurs diesel et les a reclassés comme « cancérogènes avérés pour l'Homme (Groupe 1) avec un niveau de preuve suffisant pour le lien avec le cancer pulmonaire et un niveau de preuve limité pour le lien avec le cancer de la vessie », Des données épidémiologiques appuient ce lien de causalité entre l'exposition aux gaz d'échappement de moteur diesel et le cancer du poumon, la phase particulaire est identifiée comme l'agent toxique par l'existence d'indications suffisantes dans les expérimentations animales de leur cancérogénicité (CIRC, 2013). D'autres études soulignent aussi un risque accru de cancer du col de l'utérus, de l'ovaire, de l'œsophage, gastrique et du rein en relation avec l'exposition professionnelle aux particules diesel (Institut National du Cancer, 2013). « L'interprétation du niveau de risque du cancer vis-à-vis des émissions diesel en population générale reste toutefois complexe, car les études qui ont permis d'objectiver le lien de causalité entre particules diesel et cancer chez l'homme portent exclusivement sur des expositions professionnelles, et dans des conditions de travail qui ne devraient plus persister actuellement » (Institut National du Cancer, 2013).

Deux études épidémiologiques sur le risque de cancer pulmonaire dans une vaste cohorte de mineurs aux États-Unis (Attfield M.D et al., 2012; Silverman D.T et al., 2012) ont contribué à l'évaluation de la cancérogénicité par le CIRC. Une analyse critique de l'ANSES (Monteil C., 2012) relève que dans ces études l'exposition aux émissions diesel prend en compte le traceur EC estimé avec 85 mesures, après 1998, qui sont réellement des mesures d'EC, les autres valeurs, antérieures à 1998, étant extrapolées à partir de mesures de monoxyde de carbone. Ces études mettent en évidence que l'exposition aux émissions de diesel augmente le risque relatif de cancer pulmonaire, reste que l'exposition doit être évaluée avec un traceur fiable, l'EC en l'absence d'un autre traceur plus pertinent.

Le carbone élémentaire s'est imposé comme traceur du fait de son importance relative dans la masse totale des émissions particulières.

LES ELEMENTS DE TERMINOLOGIE (Buseck P.R. et al., 2012; Petzold A, et al., 2013)

La fraction carbonée des fumées de diesels est constituée de carbone organique (OC), de carbone élémentaire (EC) parfois dénommé black carbon (noté BC) par certains auteurs. Selon l'environnement, s'ajoutent des carbonates inorganiques (notés CC ou IC). Le carbone brun (BrC) est composé de la fraction organique d'origine principalement biologique des aérosols atmosphériques, dégradation ou combustion de la biomasse, bioaérosol, substances humiques, dérivées de la lignine, de la cellulose... Cette fraction absorbe fortement dans l'UV-visible et contient peu de carbone graphitique ou graphitisable.

Ces différentes fractions sont définies par leur origine, leur stabilité thermique, leur nature chimique, leur structure de base, leurs propriétés optiques ou par rapport à la technique analytique utilisée pour les évaluer.

La littérature révèle l'absence de consensus chez les auteurs sur la terminologie. Le fait que ces termes soient utilisés par plusieurs disciplines augmente la confusion. Par exemple, les domaines de l'air, de l'environnement, des sols et de la sédimentologie utilisent le terme « black carbon » (BC) avec des acceptions variées. Les personnes qui travaillent sur la combustion et l'épuration lui préfèrent le terme de suies avec là aussi des usages différents où les suies font parties du BC pour certains, BC est une fraction des suies ou suies et BC sont équivalents pour d'autres. L'annexe 2 regroupe certaines définitions extraites de la littérature.

Pour simplifier, selon le principe utilisé pour l'évaluation, le terme décrivant le carbone constitutif des nodules varie. Lorsque l'évaluation repose sur les propriétés de stabilité thermique, le terme de carbone élémentaire est utilisé. Lorsqu'elle repose sur les propriétés optiques et plus particulièrement l'absorbance de la lumière, nous retrouvons les termes de black carbon et brown carbon (*Moosmüller H. et al., 2009*). Enfin, lorsqu'elle repose sur la réflexion du faisceau, les termes dépendent de la structure cristallographique (*Le Delhaès P et al., 1981*) :

- carbone graphitique ou graphitisé, la structure est ordonnée, hexagonale, rhomboédrique ou turbostratique (structure hexagonale mais non orientée, décrivant un tourbillon), cette fraction contient trop peu d'hétéroatomes pour être considérée comme organique,
- carbone graphitisable ou pyrolytique, le carbone issu principalement de composés organiques aromatiques va être pyrolysés en résidus carbonés à des températures comprises entre 500 et 1000°C. Leur structure peu ordonnée ou amorphe va évoluer progressivement vers une structure proche du graphite.
- carbone non graphitisable souvent issu de la combustion ou de la pyrolyse de la cellulose, de substances humiques ou de certains polymères. Quelle que soit la température, la cristallinité de ces matériaux reste faible. M. Jiang a mesuré moins de 2% de carbone graphitique dans le carbone organique pyrolytique issu de la décomposition de l'acide humique sous atmosphère inerte lorsqu'il est chauffé de 30 à 1000°C (*Jiang M. et al. 2011*).

Fréquemment utilisé par le CEN, l'ISO ou le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), et dans l'ensemble des protocoles thermiques, le terme carbone élémentaire (EC) reste le plus usité dans la réglementation et les textes normatifs relatifs à la qualité de l'air intérieur et ambiant dans l'environnement ou sur les lieux de travail. L'EN 14530 de Juin 2004, "Air des lieux de travail - Dosage des matières particulaires émises par les moteurs diesel - Exigences générales" définit l'EC comme les noyaux de suie restant après l'extraction de l'OC.

LA REGLEMENTATION

A l'émission, l'Union Européenne limite la concentration de particules à 5 mg par kilomètre dans les réglementations Euro V et VI. Cette régulation, avec la mise en évidence d'émission de particules ultrafines et nanoparticules, pourrait évoluer vers la mesure de la concentration en nombre de particules en remplacement de la concentration massique par gravimétrie ou opacimétrie.

Pour évaluer le risque d'exposition professionnelle, le traceur recommandé a évolué avec les techniques de mesure, la masse totale en particules diesel puis le carbone total (TC) avec les premiers systèmes d'analyse thermique à l'EC plus récemment. L'ACGIH dès 1995 recommande une valeur limite d'exposition sur 8 heures (TLV) de 0,15 mg/m³ pour la masse totale des particules prélevées. En 2001 cette valeur est modifiée par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 0,05 mg/m³ de TC avant d'être remplacée par une valeur en EC déterminée avec la méthode NIOSH 5040, 0,02 mg/m³ avec un rapport EC/TC de 40% (*Ono-Ogasawara M. et al., 2004*). Cette limite fut retirée du tableau des valeurs en proposition pour 2003.

L'US Mine Safety and Health Administration (MSHA) proposait depuis 2001 une valeur de 0,4 mg/m³ pour le TC, elle fut abaissée en 2005 à 0,308 mg/m³ lorsque le EC devint le traceur, partant de l'hypothèse que EC/TC= 0,77.

En France, comme en Europe, il n'existe pas de valeur limite d'exposition réglementaire ou indicative, deux valeurs exprimées en EC servent cependant de valeur guide en Autriche et en Suisse. Ce sont les TRK (valeurs limites techniques définissant les concentrations minimales techniquement accessibles), 0,3 mg/m³ pour les travaux souterrains hormis les mines de charbon et 0,1 mg/m³ pour les autres travaux ou 0,15 mg/m³ exprimé en TC si OC/EC>50%. Ces valeurs s'appliquent à la fraction alvéolaire de l'aérosol (Courtois et al., 2005).

Pour l'évaluation de l'exposition environnementale, la directive européenne de 2008 (Directive 2008/50/EC) réglemente la fraction aérosol PM 2.5 avec une première valeur définie en moyenne annuelle pour 2012 à 27 µg/m³, pour 2015 à 25 µg/m³ et un objectif pour 2020 à 20 µg/m³.

LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DU CARBONE ELEMENTAIRE

La complexité chimique, physique et morphologique des particules diesel avec l'association de OC et EC rend particulièrement difficile la sélection d'une méthode analytique fiable et précise. « **La difficulté de définir précisément EC et les différentes méthodes de mesures (thermales, chimiques, thermo-optiques, photoacoustiques ...)** conduisent à conclure que EC est défini principalement par sa méthode de mesure » (Giechaskiel B. et al., 2014).

Les méthodes thermiques utilisées pour analyser EC en différé peuvent être classées en trois catégories, l'analyse thermique simple, en deux étapes et thermo-optique. Pour ces trois méthodes, le prélèvement de l'échantillon ne diffère pas des techniques utilisées pour l'évaluation du risque chimique particulaire par inhalation. Le prélèvement est réalisé par filtration d'un volume d'air au travers d'un filtre conditionné dans une cassette 37 mm de diamètre précédée d'un dispositif cyclone (cf. Fig. 5) ou dans un impacteur à étage. Le débit du dispositif de prélèvement est réglé à 1,7 l/min.

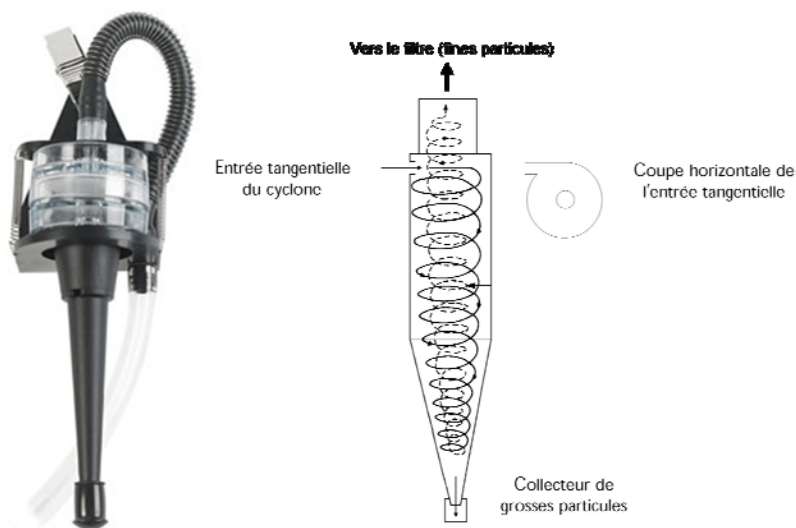


Figure 5 : Photographie et schéma de fonctionnement d'un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire, le cyclone Dorr-Oliver 10 mm.

Le filtre utilisé est en fibre de quartz, la fibre de verre n'est pas employée car les nombreux métaux qu'elle renferme, Na, K, Pb, Mn, Fe, Ca, V, Cu, Ni, Co et Cr, peuvent catalyser l'oxydation du carbone élémentaire (Lin C. et al., 1988).

Le filtre en fibre de quartz est préalablement traité thermiquement pour éliminer les éventuels produits carbonés et minimiser le « blanc filtre ». Selon les organismes et les auteurs ce prétraitement consiste en une calcination entre 500 à 900°C sur des durées allant de 2 à 24 heures (Pathak R.K. et al., 2011 ; Cheng Y. et al., 2011 ; Hand J.L. et al., 2013; Chow J.C. et al., 1993 ; Wheatley A.D. et al., 2004; Vecchi R. et al., 2009 ; Shandilya K. et al., 2014 ; McDow S.R. et al., 1990 ; Niu Z. et al., 2012). Une cassette scellée est commercialisée, elle renferme deux filtres fibre de quartz superposés, prétraités, à faible niveau de carbone et conforme aux préconisations de la méthode NIOSH 5040.

La détermination analytique des fractions EC et OC collectées est sujette à de nombreux développements et publications dans le domaine de l'environnement qui traduisent la difficulté de l'exercice. Il faut distinguer les méthodes destinées à évaluer l'exposition à l'émission et celles destinées à l'exposition en atmosphère de travail, air intérieur et environnement. Pour les mesures à l'émission une étape préliminaire de dilution de l'échantillon est essentielle ainsi qu'une élimination ou une réduction des aérosols liquides et des produits semi-volatils adsorbés ou non en surface des particules.

Pour toutes les méthodes, l'interférence causée par les carbonates inorganiques est éliminée par un traitement acide du filtre avant analyse (exposition à des vapeurs d'HCl).

a) Méthodes thermiques

Lorsque l'analyse est uniquement thermique, la stabilité thermique du carbone élémentaire et sa température d'oxydation élevée (>500°C) sont utilisées pour le différencier des carbones organiques qui se volatilisent à plus basses températures (Kuhlbusch T.A.J. et al., 2009 ; Lack D.A. et al., 2014).

Méthode thermique simple (Puxbaum H. 1979) :

L'échantillon est chauffé à 20°C/min jusqu'à 800°C sous un flux d'oxygène pur, les vapeurs de carbone lorsqu'elles se forment sont oxydées en CO₂ par effet catalytique de MnO₂ maintenu à 700°C, le CO₂ généré est mesuré par un détecteur infra-rouge non dispersif. Le premier pic du thermogramme, à basse température, traduit la concentration en OC et le second, à haute température, l'EC.

Méthode thermique à deux étapes (cf. Fig. 6 et Photo. 1) (Cachier H. et al., 1989) :

Le filtre est désorbé à 500°C pendant plusieurs minutes sous un flux d'azote pur dans le four de combustion. La matière carbonée vaporisée, OC, est oxydée lorsqu'elle traverse un four de postoxydation à 800°C contenant de l'oxyde de cuivre. Dans un troisième four à 400°C, rempli de laine d'argent, les gaz acides sont éliminés. En sortie des fours, les produits de la combustion sont entraînés dans une cellule de titrage coulométrique. Le CO₂ se dissout dans une solution de perchlorate de baryum, sel d'acide fort, formant le carbonate de baryum qui précipite et libère l'acide fort. Il s'agit d'un titrage acidimétrique par génération électrolytique d'ions OH⁻. La mesure de la concentration en H₃O⁺ par potentiométrie à l'aide d'une électrode combinée, indicatrice verre/Ref. calomel saturée au chlorure de potassium, permet de suivre l'évolution du titrage.

Le dosage de EC est réalisé dans un second temps par combustion du filtre à 1000°C sous un flux d'oxygène pur. Le carbone est directement oxydé en CO₂. Comme pour l'OC, les gaz de combustion traversent les mêmes fours avant le dosage du CO₂ dans la cellule coulométrique.

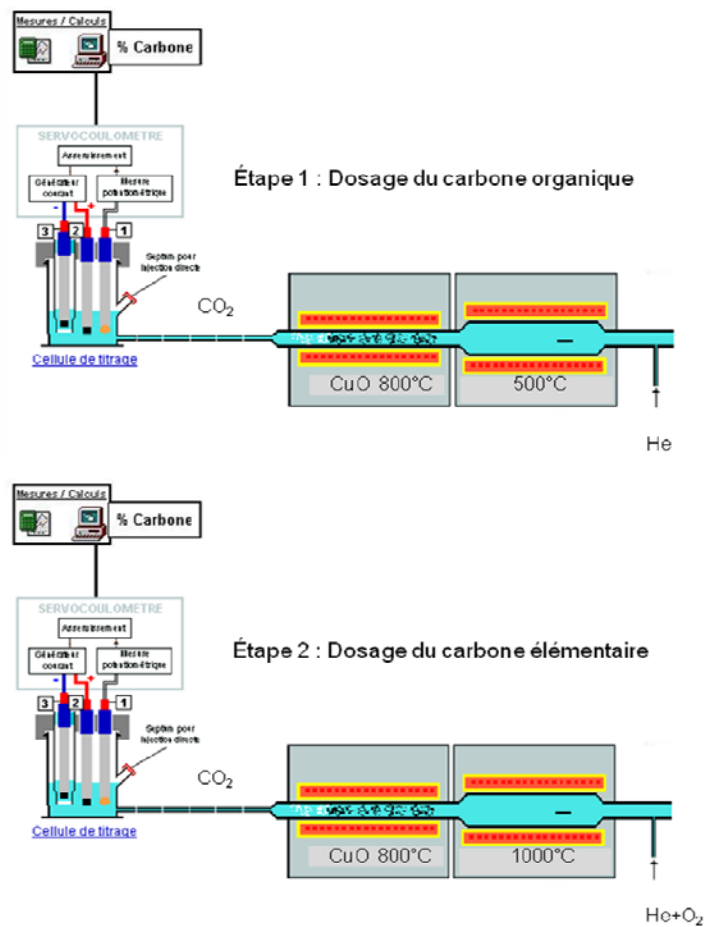


Figure 6 : Principe de l'analyseur de carbone, méthode thermique à 2 étapes (le troisième four contenant la laine d'argent pour neutraliser les gaz acides n'est pas représenté)



Photo 1 : Coulomat 702 de Ströhlein

Le protocole d'analyse décrit est celui du Coulomat 702 de la marque Ströhlein ou du MIPO 5 d'Eraly. Le G4 ICARUS de Brüker fonctionne sur un principe proche, le TC est déterminé par calcination d'un demi filtre à 1000°C dans un flux d'oxygène avec quantification du CO₂ généré par infra-rouge, L'autre demi filtre est préchauffé à 340°C pendant deux heures pour éliminer l'OC puis calciné à 1000°C sous oxygène pour obtenir l'EC.

Le principal biais de ces méthodes réside dans la conversion d'une fraction de l'OC, pas ou peu désorbable thermiquement, en carbone pyrolytique, graphité ou partiellement graphité qui fausse l'évaluation de l'OC et de l'EC. Lors de la première étape thermique, sous hélium pur, une partie de l'OC ne se volatilise pas ou se redépose, pyrolyse et forme un résidu carboné, "carbone organique pyrolytique" (POC), ayant des propriétés proches de EC, absorption de la lumière visible et réfractaire. La vaporisation de l'OC est alors incomplète et sa concentration sous-estimée. A l'inverse ce POC sera brûlé avec l'EC sous atmosphère oxydante surestimant sa concentration réelle (cf. Fig. 7). Cet artéfact génère un biais qui peut atteindre plusieurs dizaines de pourcents dans la composition finale des particules carbonées.

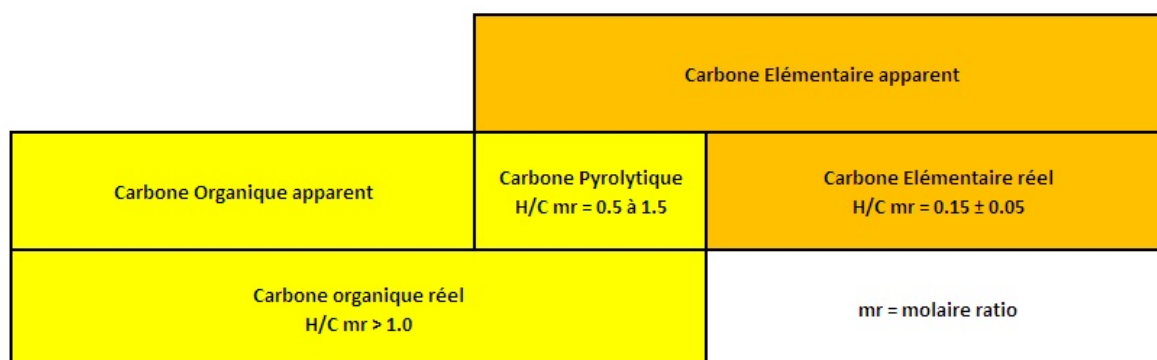


Figure 7 : Représentation schématique du biais engendré par les méthodes thermiques pour la détermination du carbone élémentaire réel

Un second biais, plus mineur, résulte de composés inorganiques qui catalysent l'oxydation d'une partie de l'EC à une température plus basse, conjointement à l'OC (450-550°C au lieu de 550-700°C). L'EC est alors sous-estimé au profit de l'OC.

Pour minimiser l'importance de ces biais, des systèmes de suivi optique, reposant sur la transmission et la réflexion ont été développés pour tenter de déterminer plus précisément la coupure entre OC et EC au cours de l'analyse thermique.

b) Méthodes thermo-optiques: TOT Thermal-Optical Transmittance et TOR Thermal-Optical Reflectance

Les méthodes thermo-optiques sont basées sur le même principe que la méthode thermique. L'oxydation séparée des deux fractions est réalisée en combinant les durées et températures de combustion ainsi que la nature oxydante de l'atmosphère au-dessus du filtre. MnO₂ remplace CuO pour la postcombustion et la réduction du CO₂ en CH₄ rend la détection sensible par FID. L'innovation repose sur un suivi optique du filtre pendant l'analyse. A différentes températures et en présence ou non d'oxygène, l'enregistrement de la transmission et/ou la réflexion d'un faisceau laser He-Ne au travers du filtre va permettre

d'observer la transformation pyrolytique de la fraction la moins volatile de l'OC puis sa combustion avec l'EC en milieu oxydant. Pour limiter ce biais, le faisceau laser, émis dans le visible (630-650 nm), suit la variation des propriétés de transmission et de réflexion de l'échantillon au long de l'analyse et enregistre les modifications imputables à l'apparition puis la disparition du POC. Cette correction optique définit théoriquement cette fraction pyrolysée, non assimilable à l'EC.

Tout corps est caractérisé par un coefficient d'absorption (α), un coefficient de réflexion (ρ) et un coefficient de transmission (τ) qui expriment respectivement la part de l'énergie d'un rayonnement qui est absorbée, réfléchie et transmise. La valeur de ces coefficients varie entre 0 et 1 et leur somme est toujours égale à 1 selon le principe de la conservation de l'énergie.

Pour le suivi optique en transmission, le récepteur mesure l'intensité du faisceau transmis par une source à travers le filtre fibre de quartz opacifié par les agents carbonés déposés sur et dans le filtre et absorbants dans le visible. La transmission permet d'évaluer le BC et dans une moindre mesure le BrC. L'opacité est la fraction du faisceau qui n'atteint pas le récepteur. Dans le visible, le carbone organique opacifie peu le filtre contrairement aux espèces pyrolysées plus sombres, BC et BrC.

Pour le suivi optique en réflexion, le signal permet d'évaluer le carbone réfractaire, la mesure est basée sur les propriétés des différents constituants à diffuser le rayonnement. Plus la structure est ordonnée, plus la réflexion diffuse est importante, c'est le cas de la structure des nodules de carbone élémentaires et des produits de pyrolyses des composés aromatiques. Par contre la réflexion du carbone pyrolytique issu de la biomasse sera généralement faible dans le visible du fait de sa structure désordonnée voire amorphe. La réflexion s'exprime aussi en pourcentage.

Principe (Fig. 8) :

Un poinçon est découpé dans le filtre prélevé (0,5 à 1 cm²) placé dans une nacelle en quartz et introduit dans le four. Après purge à l'hélium et sous ce même gaz inerte, le four est chauffé par paliers successifs à une température comprise entre 550 et 900°C. Le nombre, la température et la durée de maintien de chaque palier définissent différents protocoles analytiques. Pendant cette phase l'OC est volatilisé puis oxydé en CO₂ ou, pour sa partie moins volatile, carbonisé en surface ou dans le filtre pour former du carbone pyrolytique (POC) de structure graphitée.

Dans une deuxième étape, le four est refroidit à 500-600°C, le gaz vecteur est oxydant He/O₂ (90/10 à 98/2) et une seconde rampe de température est appliquée atteignant 800-900°C. Comme pour la première étape, le profil de la rampe de température différera selon le protocole choisit.

Durant l'analyse, le flux gazeux traverse un four oxydant (lit de MnO₂) où les vapeurs organiques de la phase 1 sont oxydées en CO₂ qui, mélangé avec de l'hydrogène, est réduit en CH₄ dans un méthaniseur avant d'être dosé par ionisation de flamme (FID). L'étalonnage peut être interne, injection de méthane, ou externe par dosage de solutions de sucrose déposées sur un filtre. Ce mode de détection est plus sensible que la coulométrie et l'IR.

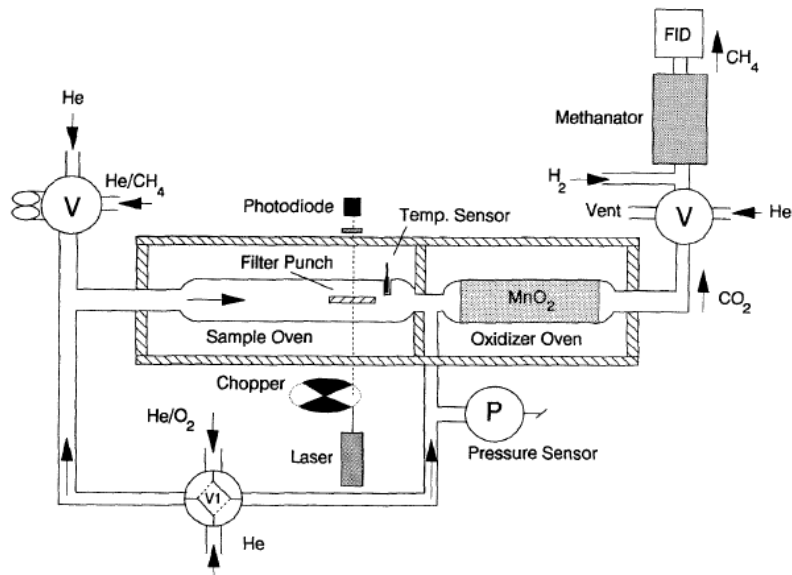


Figure 8 : Représentation schématique d'un analyser thermo-optique. Le gaz vecteur est sélectionné par la vanne V1, He pur pendant la première étape, ensuite He/O₂ 98/2 pour la seconde étape (Birch M.E. et al., 1996).

Tout au long de l'analyse les variations de la réflexion et de la transmission du faisceau appliqué sur le poinçon sont enregistrées. La figure 9 illustre la correction optique en mode transmission, la modification de la coloration du filtre en fonction des espèces pyrolysées puis brûlées sous atmosphère oxydante (He/O₂). La correction optique en mode réflexion aurait présentée un profil assez semblable.

Au début, l'OC se volatilise puis aux températures élevées apparaît la combustion pyrolytique, la fraction la moins volatile pyrolyse, le signal de la réflexion et de la transmission diminuent légèrement. Les produits de pyrolyse assombrissent le filtre et l'opacifie alors que le carbone graphitique formé augmente la diffusion du rayon. Lorsque débute la seconde phase, sous atmosphère oxydante, l'EC natif des nodules et le POC commencent à se consumer en CO₂, le filtre s'éclaircit, la concentration en carbone réfractaire baisse, la transmission augmente et la réflexion diminue. La correction optique consiste alors à considérer que tant que le signal de la transmission ou de la réflexion n'a pas retrouvé son niveau initial du début de l'analyse, le CO₂ généré sous l'atmosphère oxydante provient de la combustion d'une masse de carbone équivalente au POC qui s'est formé depuis le début de l'analyse. Lorsque le signal retrouve et dépasse le niveau initial, le CO₂ généré est considéré provenir de la combustion d'une masse de carbone équivalente à l'EC constitutif des nodules. La figure 9 illustre la correction optique en mode transmission, la correction optique en mode réflexion aurait présentée un profil proche.

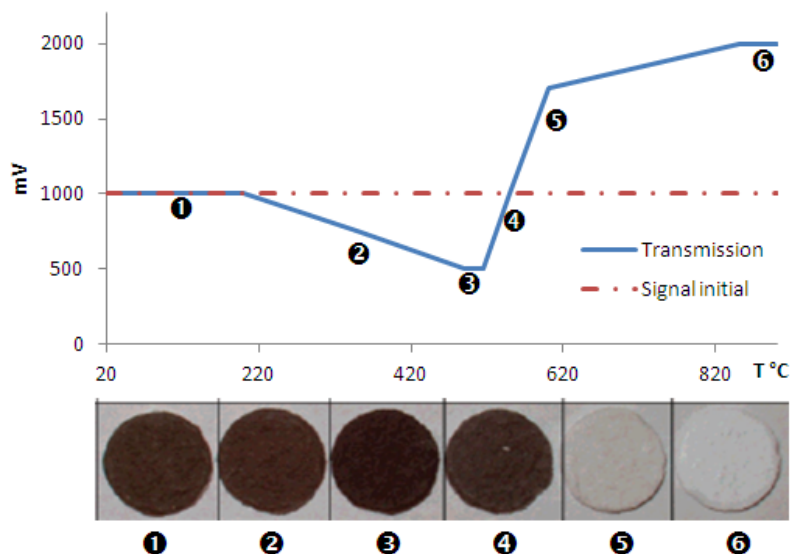


Figure 9 : Evolution d'un filtre pollué, $TC=122 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, à différents paliers de températures, sous atmosphère inerte puis oxydante. Le signal de la transmission (T) est donné en mV. ❶ Aspect du filtre au début de l'analyse, l'opacité est due aux nodules de carbone élémentaire constituant les particules, les COV légers se volatilisent, ❷ la température augmente, certains composés organiques pyrolysent en formant du carbone graphitique qui augmente l'opacité du filtre, ❸ à 550°C sous He, l'opacité du filtre est maximum, le carbone pyrolytique est formé, ❹ sous atmosphère oxydante le carbone se consume en donnant du CO_2 , lorsque le signal revient au niveau du signal initial une masse équivalente au carbone graphité généré par la pyrolyse de certains COV est consommée, reste une masse en carbone équivalente au carbone élémentaire constituant les nodules, ❺ le carbone élémentaire s'oxyde rapidement, le filtre s'éclaircit, ❻ tout le carbone est consommé, le filtre retrouve son aspect original. (Chow J.C. et al., 2004).

La variation du signal du FID en fonction du temps d'analyse dessine des pics représentatifs des quantités de méthane formé, donc de CO_2 libéré par oxydation de l'OC et de l'EC présents sur le filtre. En intégrant les pics sortis après la coupure OC/EC, l'EC peut être quantifié par comparaison avec l'intensité du pic étalon obtenu en fin d'analyse par injection d'une quantité connue de méthane dans l'appareil. La quantité totale de EC prélevée est calculée en rapportant la quantité sur le poinçon à la surface initiale du filtre.

Pour de nombreuses analyses rapportées dans la littérature, l'évolution du signal de la transmission au travers du filtre et de la réflexion en surface ne sont pas exactement en phase. Selon le mode de suivi optique choisis les concentrations en EC déterminées sont généralement différentes (cf. Fig.10).

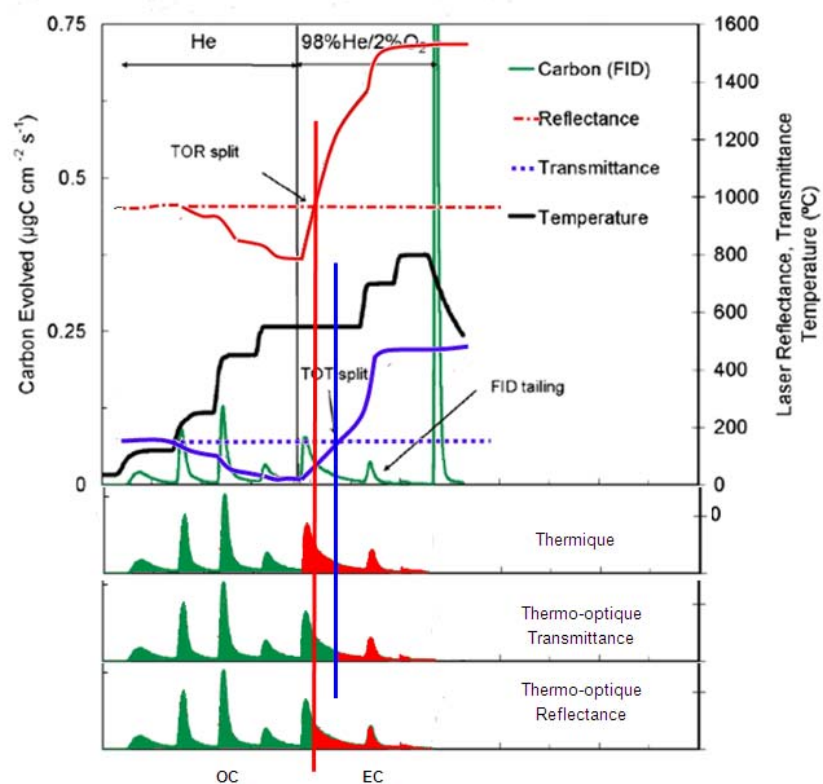


Figure 10 : Illustration des différences qui peuvent apparaître dans la détermination du point de coupure OC/EC selon la technique employée, thermique ou thermo-optique et le paramètre optique suivi, transmission ou réflexion.

Appareils commercialisés et protocoles d'analyse associés :

Deux appareils thermo-optiques, conçus par des sociétés américaines, sont actuellement commercialisés, le Sunset carbon analyzer et le Desert Research Institute (DRI) Model 2001 (cf. Fig. 11), seul le premier est distribué en Europe.

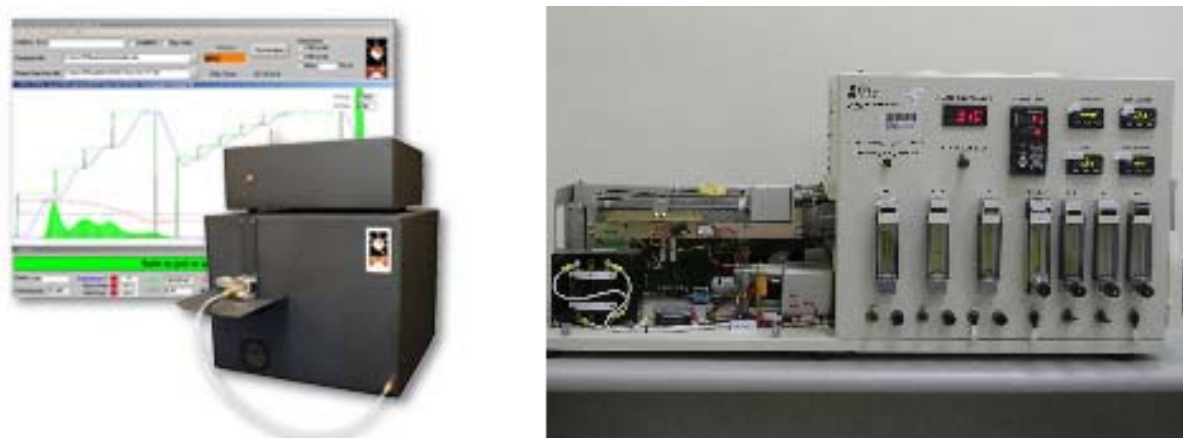


Figure 11 : Sunset analyzer et DRI Model 2001

Ces deux appareils diffèrent par la conception de leur cellule de mesure optique (cf. Fig. 12). Le Sunset a été développé et optimisé dans un premier temps pour un suivi optique en transmission, le second pour un suivi en réflexion. A la demande de l'US Environmental Protection Agency (EPA), dans le but de favoriser l'organisation de circuit d'inter-comparaisons, Sunset et DRI ont modifié leur appareil en incluant l'autre mode de suivi.

La limite de détection donnée par les constructeurs est de l'ordre de $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de carbone, soit pour un filtre diamètre 25 mm dont 22 sont utiles et un prélèvement de 8 heures à $1,7 \text{ l}/\text{min}$, une limite de quantification de $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. L'incertitude donnée est de $5\% + 0,2 \mu\text{g C}/\text{cm}^2$ avec une sensibilité de $0,1 \mu\text{g C}/\text{cm}^2$.

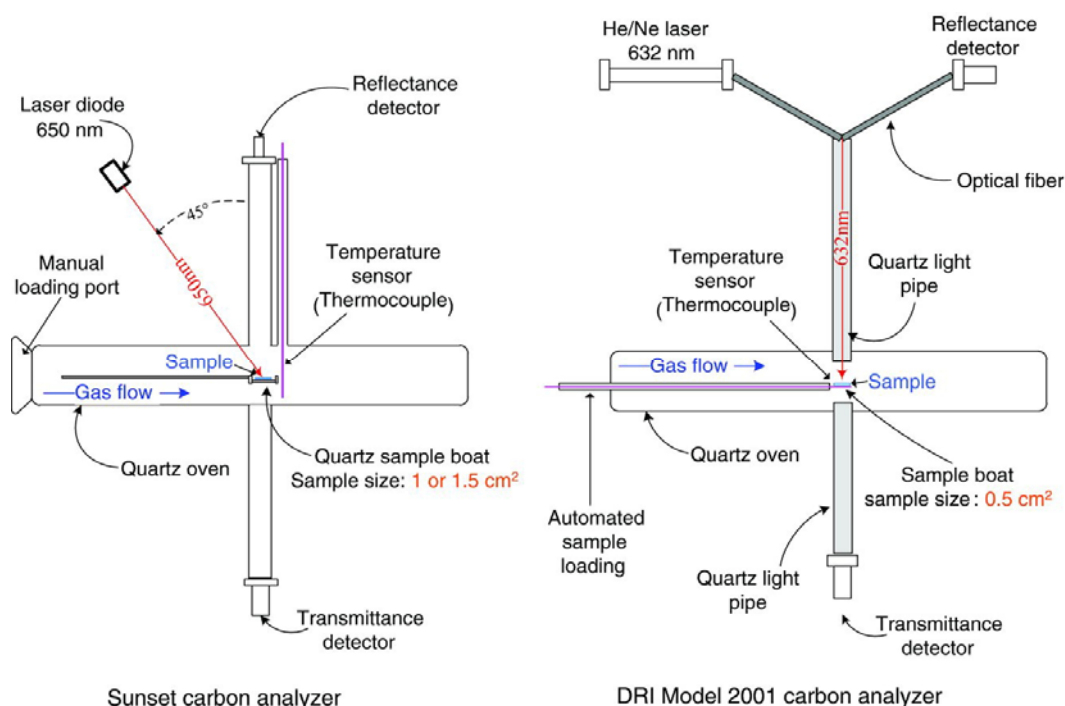


Figure 12 : Schémas de la cellule en quartz, de la nacelle et du dispositif de suivi optique du Sunset analyzer et du DRI Model 2001 (Wu C et al., 2012)

Les différents protocoles normalisés développés par le NIOSH et diverses agences du domaine de l'environnement décrivent des procédures analytiques optimisées pour un suivi soit en réflexion, soit en transmission. Le suivi des deux est toutefois conseillé par le groupe de travail du CEN, en 2011, estimant que des résultats concordants avec les deux approches traduisent une influence réduite de la composition des particules, de la charge du filtre et surtout pour l'environnement, de la nature particulière d'un site de prélèvement.

De nombreuses études montrent que quels que soient les modes de correction optique et les protocoles suivis, les mesures du TC sont équivalentes alors que les concentrations en OC et EC sont dépendantes de la méthode utilisée.

Le tableau 2 présente des exemples de protocoles développés presque exclusivement pour la mesure environnementale, adaptés à des milieux divers, urbain, rural...où la détermination de l'origine des particules ou des composés adsorbés en surface importe souvent plus que la quantification de l'EC.

Gaz vecteur	NIOSH-like	NIOSH 5040	IMPROVE*	EUSAAR 2
He Purge	10 s	10 s	10 s	10 s
He	310°C, 60-80 s	250°C, 60 s	120°C, 150-580 s	200°C, 120 s
He	475°C, 60 s	500°C, 60 s	250°C, 150-580 s	300°C, 150 s
He	615°C, 60 s	650°C, 60 s	450°C, 150-580 s	450°C, 180 s
He	870°C, 90 s	850°C, 90 s	550°C, 150-580 s	650°C, 180 s
He	60 s	45 s	-	30 s
Refroid.				
He + O ₂ 2%	550°C, 45-60 s	650°C, 30 s	550°C, 150-580 s	500°C, 120 s
He + O ₂ 2%	625-650°C, 45-60 s	750°C, 30 s	700°C, 150-580 s	550°C, 120 s
He + O ₂ 2%	700°C, 45-60 s	850°C, 30 s	800°C, 150-580 s	700°C, 70 s
He + O ₂ 2%	775°C, 45-60 s	940°C, 120 s	-	850°C, 80 s
He + O ₂ 2%	890°C, 110-165 s	-	-	-
Calibration	120 s	120 s	110 s	110 s
Temps d'analyse	Min.: 12 min 30 s Max.: 14 min 45 s	10 min 55 s	Min.: 19 min 30 s Max.: 69 min 40 s	19 min 30 s

*: Le temps de maintien est variable dans le protocole et dépend du retour à la ligne de base du signal FID.

Tableau 2 – Paliers, températures et durées de maintien pour les protocoles les plus utilisés. Guide for the measurement of elemental carbon and organic carbon deposited on filters—CEN/TC 264/WG 35 N 110—Feb. 2011

Pour le suivi de la transmission, les principaux protocoles développés sont ceux issus du NIOSH et repris par l'EPA, NIOSH 5040, NIOSH 870, NIOSH 83 ainsi que ACE-Asia*... (Birch M. E., 2002 & 2003; Peterson M.R. et al., 2002; Schauer J.J. et al., 2003).

Ces protocoles favorisent dans la première étape de l'analyse, une température supérieure à 800°C de façon à volatiliser le maximum d'OC et former le minimum de carbone pyrolytique. Avant la phase d'oxydation, le four est redescendu à 450-500°C pour une combustion sous oxygène mieux contrôlée.

Pour le suivi de la réflexion, les principaux protocoles développés sont l'IMPROVE** et l'IMPROVE-B. Ils reposent sur une montée en température par paliers successifs avec des durées de maintien assez longues de façon à favoriser la graphitisation du carbone pyrolytique (Birch M.E. et al., 1996).

En Europe les agences concernées par la mesure dans l'environnement ont défini plus récemment un protocole médian, l'EUSAAR 2*** (Cavalli F. et al., 2010). La figure 13 illustre les différents profils de température en fonction du temps d'analyse des protocoles les plus utilisés.

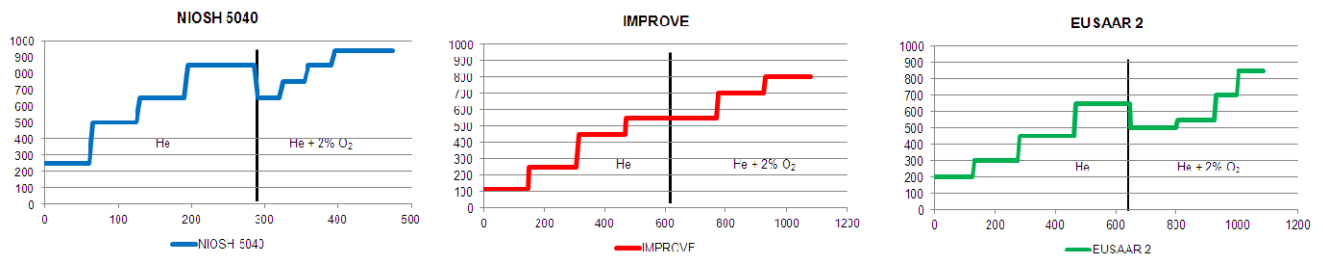


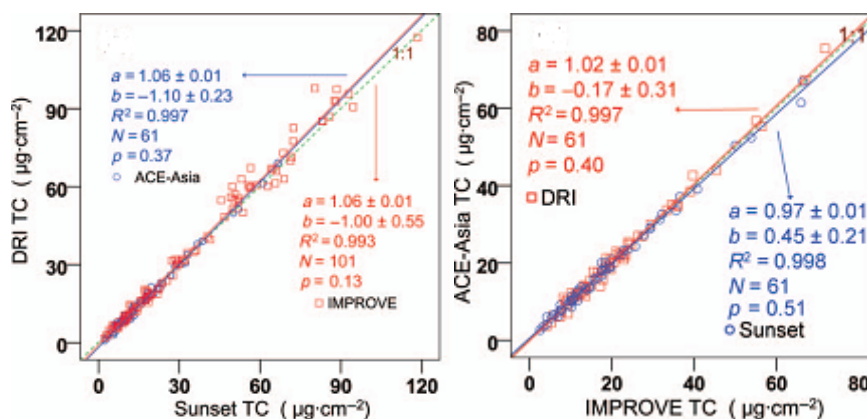
Figure 13 : Profil de température °C et durée en secondes des protocoles d'analyse NIOSH 5040, IMPROVE et EUSSAAR 2 (Ambient air quality – Guide for the measurement of elemental carbon EC and organic carbon OC deposited on filters – CEN/TC 264/WG 35 N 110 – Feb. 2011)

- * ACE-Asia : Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment
- ** IMPROVE : US-Interagency Monitoring of Protected Visual Environments
- ***EUSAAR : European Super-sites for Atmospheric Aerosol Research

Comparaisons appareils, mode de détection optique et protocoles associés (Slowik, J.G. et al., 2007; Chow J.C et al., 2001; 2004; 2007; Chiappini L. et al., 2013; Cheng Y. et al., 2011; Zhi G. et al., 2011; Watson J.G. et al., 2005) :

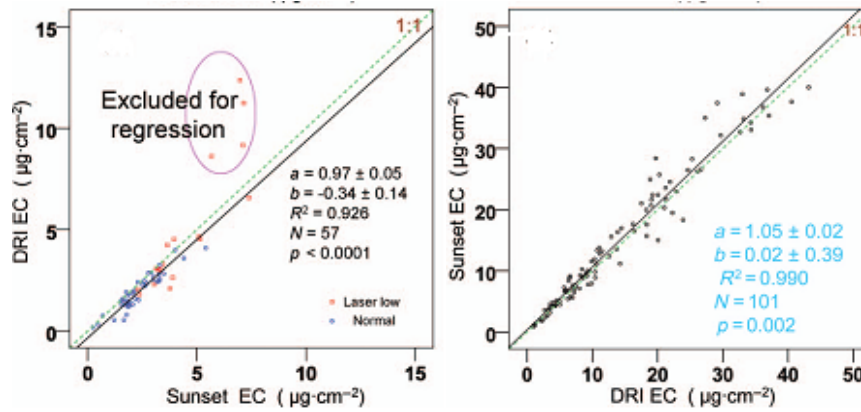
Pour les organismes qui œuvrent pour l'environnement, de nombreux circuits d'inter-comparisons ont été organisés généralement sur la base de prélèvements multiples réalisés en sites urbains et/ou ruraux et distribués aux participants. Les volumes prélevés sont importants, un à trois mètres cubes voire beaucoup plus, et les filtres suffisamment chargés pour éviter de se situer aux limites de sensibilité des appareils. Il ressort de l'abondante littérature consacrée à ces circuits d'inter-comparisons que :

- quel que soit l'appareil, Sunset ou DRI, le mode de correction optique, transmission ou réflexion et le protocole employé, les résultats sont concordants pour la mesure du carbone total (cf. Fig. 14) ;



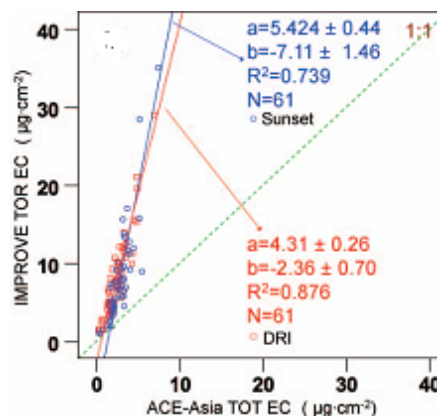
Figures 14 : Comparaison inter-instruments et inter-protocoles du dosage du carbone total TC, les paramètres indiqués se réfèrent à une droite de régression de type $y=ax+b$ (Wu C et al., 2012).

- les résultats obtenus pour la mesure du carbone organique et élémentaire avec le même mode de correction optique sont concordants quel que soit l'appareil utilisé, Sunset ou DRI (cf. Figure 15) ;



Figures 15 : Comparaison inter-instruments et inter-protocoles du dosage de l'EC : 15_1 en transmission, protocole ACE-Asia ; 15_2 en réflexion, protocole IMPROVE (Wu C *et al.*, 2012).

- une distorsion importante apparaît lorsque sont comparées la fraction de EC déterminée par transmission et réflexion (cf. Fig. 16). En mode réflexion la fraction mesurée est généralement supérieure à celle obtenue en mode transmission. Quel que soit l'appareil utilisé, les diverses mesures sont corrélées et décrivent une droite, traduisant la nature systématique du biais, dont la pente très différente de 1 souligne l'importance.



Figures 16 : Comparaison inter-protocoles du dosage de l' EC, en transmission, protocole ACE-Asia versus réflexion, protocole IMPROVE. Appareil Sunset notations bleus, appareil DRI, rouges (Wu C *et al.*, 2012).

La littérature s'accorde sur plusieurs facteurs à l'origine de cette distorsion entre la détection par transmission ou réflexion. Nous pouvons classer en deux catégories les facteurs : ceux liés à la nature des composés piégés et ceux liés au procédé analytique.

Facteurs liés à la nature des composés piégés :

Les divers composés piégés sur le filtre jouent un rôle sur le ratio OC/EC.

L'importance des oxydes métalliques et des sels a déjà été signalée dans l'abaissement de la concentration de EC, inversement la concentration des composés organiques solubles dans l'eau (WSOC : composés oxygénés organiques, alcools, cétones, aldéhydes, éthers, esters, peroxydes) va favoriser la production de carbone pyrolytique à partir de l'OC et surestimer l'EC.

Les COV résiduels sur le filtre, à la température la plus élevée sous atmosphère inerte, ne se composent pas toujours que de POC mais aussi de composés organiques, thermiquement altérés ou pas, qui n'absorbent pas la lumière ou ne la réfractent pas. Ils ne sont pas pris en compte lors de la correction optique et surestiment aussi l'EC lors de leur combustion en atmosphère oxydante (*Subramanian R.A ;Y. et al., 2006 ; Conny J.M. et al., 2003*). Les aérosols organiques secondaires (SOA) produits dans l'atmosphère par l'oxydation anthropogéniques et biogéniques de composés organiques volatils, conduisent généralement à ce résultat (nitrates organiques, sulfates organiques, esters, oligomères...). La concentration en SOA dans l'atmosphère est particulièrement élevée de jour pendant les périodes chaudes connaissant un pic de pollution à l'ozone (*Cheng Y. et al., 2011*).

La figure 17 illustre bien cette complexité.

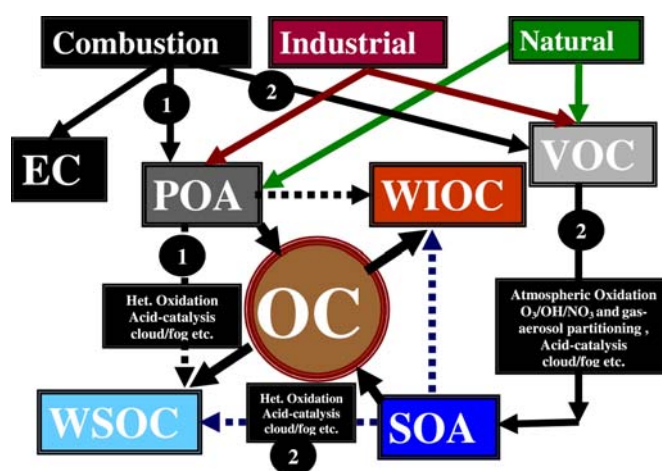


Figure 17 : Mécanismes, voies et sources de EC, OC (WIOC : Composé organique non soluble dans l'eau, POA Primary Organic Aerosol : aérosols directement émis par des sources identifiées, aérosols combustion du fuel, du bois par ex.) d'après *Pathak R.K. et al., 2011*.

L'analyse des résultats de nombreux circuits d'inter-comparaisons a permis de mettre en évidence que la distorsion entre EC calculé par les deux modes optiques est inférieure à un facteur 2 lorsque les circuits reposent sur des prélèvements réalisés dans des lieux pollués par des moteurs essences et diesels et des environnements urbains . Par contre ce facteur est proche de six pour des prélèvements réalisés en zones non urbaines, particulièrement en période hivernale (*Andreae M.O. et al., 2006*). Cette observation met en évidence le rôle prépondérant des particules issues de la combustion de la biomasse et comptabilisées sous le terme de BrC (Brown Carbon) qui se consomment sous oxygène et génèrent du CO₂ conjointement avec EC et majorent notablement le résultat. BrC à 630 nm absorbe moins que le POC et EC mais peut quand même être décelé alors qu'en réflexion il ne modifie pas ou peu le signal (cf. Fig. 18). L'indice graphitique de ce produit de la pyrolyse de la cellulose et/ou de substances humiques est très faible.

Dans l'ultraviolet les dérivés de la biomasse absorbent fortement, le DRI travaille actuellement sur la mise au point d'un analyseur de carbone multi-longueur d'onde pour évaluer ces différentes fractions.

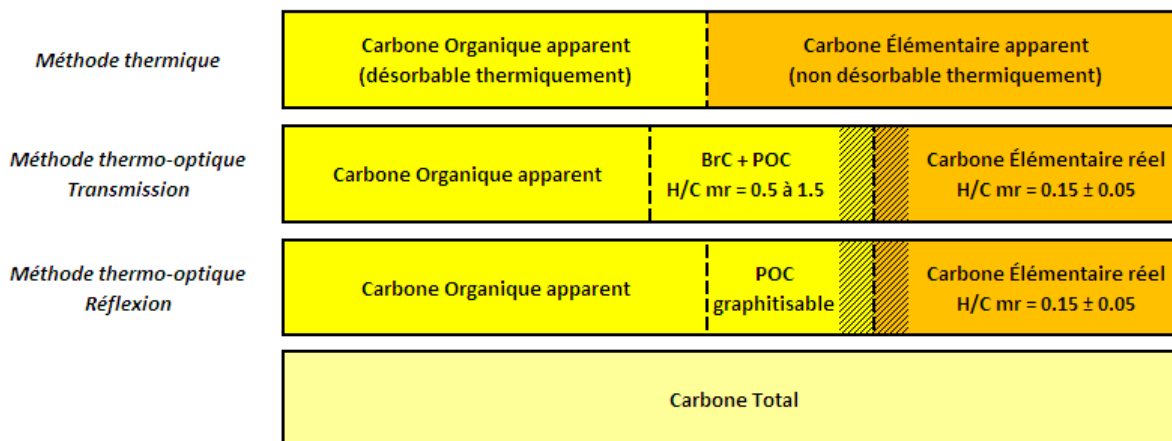
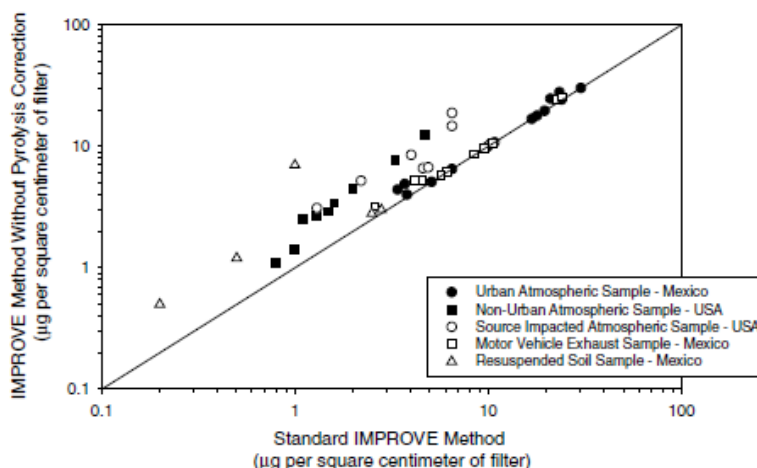


Figure 18 : Représentation schématique des fractions identifiées par chaque technique analytique (POC = Carbone organique pyrolysable).

La figure 19 illustre l'ensemble de ces considérations. Pour des prélèvements urbains ou d'émissions de véhicules, la correction pyrolytique est de faible influence sur le résultat de l'EC, les prélèvements contiennent pas ou peu de BrC contrairement aux non urbains.



Figures 19 : Résultats de divers circuits d'inter-comparaisons, analysés avec et sans correction du carbone pyrolytique (Schauer J.J., 2003)

Facteurs liés au procédé analytique:

Des facteurs liés au choix analytiques peuvent expliquer la distorsion parfois importante entre la détection de la coupure OC/EC en réflexion et en transmission.

Plusieurs hypothèses :

Pour Fung K. et al. (2004), les particules sont piégées dans la couche supérieure du filtre - le premier tiers pour un filtre Whatmann de 0,5 mm d'épaisseur - et la partie plus profonde du filtre adsorbe pendant le prélèvement des COV gazeux peu volatils ou semi volatils ainsi que des aérosols liquides. Lors de la désorption thermique une partie de ces COV pyrolyse, génère du carbone graphitique qui affecte la transmission sans affecter la réflexion qui ne s'intéresse qu'à la surface du filtre. Lors de la combustion sous air, l'EC et le POC issus des

particules contenues dans le premier tiers du filtre se consomment avant le POC provenant des COV piégés. De ce fait la transmission retrouve son niveau initial après celui de la réflexion, surestimant l'EC. Fung K. et al. font aussi l'hypothèse qu'en l'absence d'autres sources de COV, ceux adsorbés en surface des particules peuvent diffuser sous l'action de la chaleur dans tout le volume du filtre et conduire au même résultat.

Une seconde hypothèse repose sur une durée de combustion du graphite différente en surface et au sein du filtre. La combustion du carbone graphitique lors du passage en atmosphère oxydante est plus rapide en surface du filtre qu'au sein du filtre, les quantités sont moindres et sont à l'interface filtre/oxygène, le signal de la réflexion retrouve donc son niveau initial avant celui de la transmission, surestimant ainsi l'EC. (*Cheng Y. et al., 2011; Zhi G. et al., 2011; Chen A.L.W. et al., 2004; Wu C et al., 2012*).

Inversement, Fung K. et al. montrent que l'EC peut être sous-estimé si une partie plus ou moins importante du carbone organique au sein du filtre se volatilise puis se recondense en surface avant de pyrolyser, créant ainsi un gradient de concentration au sein du filtre favorisant le retour à l'état initial du signal de la transmission avant celui de la réflexion.

Un autre facteur, lié aux propriétés optiques des différentes espèces carbonées, intervient. Il est admis que la variation du signal de la transmission et de la réflexion en fonction de la concentration en carbone élémentaire obéit à la loi de Beer-Lambert, linéaire quelle que soit la température. Dans les faits, le coefficient de transmission du carbone élémentaire varie légèrement avec la température alors que le coefficient de réflexion reste quasiment stable ce qui entraîne au cours de l'analyse et de la montée en température un léger écart entre la courbe du signal de la transmission et celle de la réflexion. Cet écart devient plus important si des composés organiques pyrolysent et forment du POC dont le coefficient de transmission augmente nettement avec la température. Cette différence de comportement optique entraîne une sous-estimation de EC d'autant plus importante que la température du dernier palier en atmosphère inerte est élevée.

A ces différents facteurs s'ajoute la charge du filtre qui, lorsqu'elle est trop importante, change l'atténuation du laser, modifie la cinétique de pyrolyse et fausse la détermination. La limite de la charge s'apprécie en fonction du système de prélèvement, de la sélection granulométrique appliquée, de la taille du filtre et du poinçon introduit dans le four. Les constructeurs des différents appareils recommandent sur le filtre une concentration en OC inférieure à $400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour éviter de masquer l'EC et une concentration en EC inférieure ou égale à $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Un prélèvement de 8 heures à $1,7 \text{ l}/\text{min}$ d'une atmosphère au niveau de la TRK autrichienne de $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se traduit par une concentration de $34,2 \mu\text{g}$ d'EC par centimètre carré de filtre (37 mm), concentration bien supérieure aux $15 \mu\text{g}$ préconisés.

Ces facteurs, liés à la nature des composés piégés et au procédé analytique, impactent directement la mesure. Selon le protocole utilisé, des écarts atteignant un facteur 6 sont observés pour l'analyse d'une même atmosphère par différents laboratoires et conduisent à lier la concentration en carbone élémentaire mesurée au protocole d'analyse employé. Les circuits d'inter-comparaisons organisés pour les organismes de l'environnement illustrent cette différenciation en regroupant les résultats par mode de suivi optique ou protocole analytique. La détermination de la concentration réelle en particules diesel dans une atmosphère reste difficile, les mesures indicatives permettent de comparer différentes situations au cours du temps mais ne présentent pas une fiabilité conciliable avec l'évaluation d'une exposition professionnelle.

Les points d'accroche et de développement pour l'évaluation des émissions de particules diesel par analyse thermo-optique

La technique thermo-optique est adaptée au dosage du carbone élémentaire, traceur des particules diesels. B. Kahn et al. confirment les observations de M.O. Andreae et al. (*Andreae M.O. et al., 2006; Khan B. et al., 2011*), peu de BrC et peu de POC dans les prélèvements urbains ou d'émissions diesel. Le rapport [OC]/[EC] déterminé avec la correction optique par réflexion et par transmission sont comparables avec les protocoles NIST-EPA, NIOSH et IMPROVE.

Pour développer et fiabiliser une méthode de dosage de l'EC, les sources de biais et d'artéfacts doivent être étudiées et leur impact limité.

Au niveau du prélèvement :

- la géométrie et la nature du dispositif de prélèvement doivent être étudiées pour limiter le dépôt des particules sur les parois de la cassette porte filtre,
- la nature du filtre de quartz, son opacité et son épaisseur jouent sur la qualité de la réflexion et dans une moindre mesure de la transmission, les références disponibles doivent être évaluées,
- le débit du prélèvement et la taille du filtre sont à optimiser pour éviter la saturation, problématique de la mesure de l'exposition professionnelle contrairement à l'environnement,
- l'homogénéité du dépôt en surface du filtre doit être évaluée et recherchée pour que le poinçon analysé et la surface concernée par le faisceau laser ($\approx 1 \text{ mm}^2$) soient représentatifs de l'ensemble du filtre,
- les copolluants susceptibles de majorer ou minorer le résultat doivent être identifiés et leur impact estimé pour inclure le cas échéant une phase de prétraitement du filtre avant analyse pour les éliminer ou mettre en garde le préleveur et l'inciter à adopter la stratégie de prélèvement la plus adéquate pour minimiser leur impact.

Au niveau de l'analyse et de l'interprétation :

L'analyse thermo-optique du carbone est la méthode standard utilisée et recommandée pour la détermination de l'EC et de l'OC dans les particules collectées sur filtre fibre de quartz. Pour un même appareil, de nombreux protocoles d'analyse sont disponibles, NIOSH 5040, IMPROVE A, EUSAAR 2, NIOSH-like, Swiss, ACE-Asia... Le choix en fonction de la fraction à déterminer et de l'environnement du prélèvement est primordial pour évaluer la représentativité de la coupure OC/EC en transmission ou réflexion. Le protocole EUSAAR, l'un des derniers développés, synthèse des protocoles IMPROVE, dédiés réflexion, et NIOSH, dédiés transmission, semble constituer la porte d'entrée privilégiée pour développer un protocole axé sur la détermination de la concentration en EC dans les atmosphères de travail. Devront être étudiés pour optimiser le protocole retenu :

- le profil de la température appliquée dans le four en fonction du temps, découpage en plateaux, nombre de plateaux en atmosphère inerte, oxydante, refroidissement ou pas avant l'atmosphère oxydante, durée des plateaux, vitesse de montée en température,

- la détermination de la valeur initiale du signal optique, à temps zéro ? moyennée sur les dix premières secondes ? la première minute ? L'importance de l'eau adsorbée dans le filtre sur l'intensité du signal initial.

Divers prétraitements sont aussi décrits dans la littérature pour minimiser l'influence de copolluants interférant, lavage acide pour les carbones inorganiques, lavage aqueux pour les WSCO, lavage au solvant pour limiter la pyrolyse des COV (*Subramanian R.A.Y. et al., 2006; Zhang Y.L. et al., 2012*). Leur efficacité et leur facilité de mise en œuvre doivent aussi être évaluées.

Enfin, la température réelle du filtre pendant l'analyse est un paramètre important qui joue sur la qualité de la désorption des COV et de la combustion de l'EC. La position du thermocouple en retrait de 2 cm par rapport au poinçon analysé entraîne parfois un écart de température entre le filtre et la sonde de plusieurs dizaines de degrés. Les écarts importants constatés entre les résultats d'une dizaine de laboratoires européens lors d'un circuit d'inter-comparaisons ont été imputés à la non maîtrise de ce paramètre. En réponse, l'appareil Sunset fournit maintenant un kit d'étalonnage pour réaligner la température du thermocouple sur celle de l'échantillon alors que l'appareil DRI a été modifié et sa sonde placée au contact du filtre (*Chow J.C. et al., 2005 & 2011; Peterson M.R. et al., 2002; Pavlovic J.J. et al., 2014*). La justesse de l'étalonnage en température du four de l'appareil et l'absence de dérive au cours du temps devront aussi être suivies avec attention ainsi que le rendement du méthanisateur.

Dernier point, l'absence de produits, de filtres de référence obligent les divers organismes à contrôler périodiquement la qualité de leurs mesures lors de circuits d'inter-comparaisons basés sur des prélèvements réels, réalisés dans diverses ambiances, généralement urbaines versus rurales, été versus hiver. L'utilisation de sucrose et de graphite pour étalonner les appareils respectivement en OC et EC est actuellement la seule technique pour palier le manque de références. Une réflexion est engagée chez les utilisateurs des détecteurs thermo-optiques sur le mode de fabrication de filtres dopés avec des particules dont la composition en OC et EC serait connue, dépôt colloïdale (*Lee H.M. et al., 2007*), génération de suies ou générations de particules sphériques de carbone puis dans un second temps de l'aérosol d'un composé organique non volatil (*Baumgardner et al., 2012; Chai M. et al., 2012*).

Le développement des appareils, Sunset ou DRI, est peu ou pas assuré par le fabricant, entreprise de petite taille évoluant sur un marché de niche. La résolution des divers points de développement, évoqués ci-dessus, passe aussi par un rapprochement des divers utilisateurs avec l'implication de chacun pour la mise en commun des expériences et savoir-faire.

Actuellement en France, possèdent un appareil Sunset : l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) à Verneuil en Halatte, le laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) à Grenoble, le laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) à Gif-sur-Yvette et Air Rhône-Alpes à Châteauneuf-sur-Isère ; seul le laboratoire d'Aérodologie de l'Université de Toulouse possède un DRI 2001. L'école des Mines de Douai possède aussi un Sunset qui ne semble plus utilisé.

BIBLIOGRAPHIE

- Andreae M. O. and A. Gelencser (2006). "Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols." Atmos. Chem. Phys. **6**(10): 3131-3148.
- Attfield, M. D., P. L. Schleiff, et al. (2012). "The Diesel Exhaust in Miners study: a cohort mortality study with emphasis on lung cancer." J Natl Cancer Inst. **104**(11): 869-873.
- Baumgardner D., O. Popovicheva, et al. (2012). "Soot reference materials for instrument calibration and intercomparisons: a workshop summary with recommendations." Atmos. Meas. Tech. **5**(8): 1869-1887.
- Birch M. E. and R. A. Cary (1996). "Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust." Aerosol Science and Technology **25**(3): 221-241.
- Birch M. E. (2002). "Occupational Monitoring of Particulate Diesel Exhaust by NIOSH Method 5040." Applied Occupational and Environmental Hygiene **17**(6): 400-405.
- Birch M. E. (2003). Diesel Particulate Matter (as elemental carbon) NIOSH 5040. NIOSH Manual of Analytical Methods, NIOSH: 5.
- Boland S., A. Baeza-Squiban, et al. (2001). "Toxicité respiratoire des particules Diesel : les mécanismes cellulaires et moléculaires." Medecine Sciences **17**(5): 596-603.
- Bond T. C. and R. W. Bergstrom (2006). "Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review." Aerosol Science and Technology **40**(1): 27-67.
- Burtscher H. (2005). "Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review." Journal of Aerosol Science **36**(7): 896-932.
- Buseck P. R., K. Adachi, et al. (2012). "Are black carbon and soot the same?" Atmos. Chem. Phys.
- Cachier, H., M.-P. Bremond, et al. (1989). "Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method." Tellus **41B**: 379-390.
- Cavalli F., M. Viana, et al. (2010). "Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol." Atmos. Meas. Tech. **3**: 79-89.
- Chai M., M. E. Birch, et al. (2012). "Organic and Elemental Carbon Filter Sets: Preparation Method and Interlaboratory Results." Annals of Occupational Hygiene **56**(8): 959-967.
- Chen A. L.-W., J. C. Chow, et al. (2004). "Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis." Aerosol Science **35**: 765-780.
- Cheng Y., F.-k. Duan, et al. (2011). "Intercomparison of Thermal-Optical Methods for the Determination of Organic and Elemental Carbon: Influences of Aerosol Composition and Implications." Environmental Science & Technology **45**(23): 10117-10123.
- Cheng Y., K.-b. He, et al. (2011). "Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influences of the measurement methods and implications." Atmospheric Environment **45**(12): 2060-2066.
- Chiappini L., S. Verlhac, et al. (2013). "Clues for a standardised thermal-optical protocol for the assessment of organic and elemental carbon within ambient air particulate matter." Atmos. Meas. Tech. Discuss. **6**(6): 10231-10268.

- Chow J. C., J. G. Watson, et al. (1993). "The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **27**(8): 1185-1201.
- Chow J. C., J. G. Watson, et al. (2001). "Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements." Aerosol Science and Technology **34**(1): 23-34.
- Chow J. C., J. G. Watson, et al. (2004). "Equivalence of Elemental Carbon by Thermal/Optical Reflectance and Transmittance with Different Temperature Protocols." Environ. Sci. Technol. **38**: 4414-4422.
- Chow J. C., J. G. Watson, et al. (2005). "Refining temperature measures in thermal/optical carbon analysis." Atmos. Chem. Phys. **5**(11): 2961-2972.
- Chow J. C., J. G. Watson, et al. (2007). "The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database." Journal of the Air & Waste Management Association **57**(9): 1014-1023.
- Chow J.C., J.G. Watson, et al. (2011). "Quality assurance and quality control for thermal/optical analysis of aerosol samples for organic and elemental carbon." Analytical and Bioanalytical Chemistry **401**(10): 3141-3152.
- CIRC, 2013, "Cancérogénicité des gaz d'échappement des moteurs diesel et des motrices essences ainsi que de certains nitroarènes", *Lyon, Monographie, volume 105, 712 p.*
- Conny J. M., D. B. Klinedinst, et al. (2003). "Optimizing Thermal-Optical Methods for Measuring Atmospheric Elemental (Black) Carbon: A Response Surface Study." Aerosol Science and Technology **37**(9): 703-723.
- Courtois B., A. Le Brech, et al. (2005). "Moteurs diesel et pollution en espace confiné." Hygiene et securite au travail **201**(2239): 45-62.
- Fernandes, M.B., J. O. Skjemstad, et al. (2003). "Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features." Chemosphere **51**(8): 785-795.
- Fernandes M.B. and P. Brooks (2003). "Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds." Chemosphere **53**(5): 447-458.
- Fung K., J.C. Chow, et al. (2004). Evaluation of pyrolysis correction by reflectance and transmittance in thermal/optical OC/EC analysis techniques. Proceedings, Symposium on Air Quality Methods and Technology.
- Giechaskiel B., M. Maricq, et al. (2014). "Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number." Journal of Aerosol Science **67**(0): 48-86.
- Hand J. L., B. A. Schichtel, et al. (2013). "Spatial and Temporal Trends in PM_{2.5} Organic and Elemental Carbon across the United States." Advances in Meteorology **2013**: 13.
- Hernandez Carucci J. R., K. Arve, et al. (2011). "Deposition of carbonaceous species over Ag/alumina catalysts for the HC-SCR of NO_x under lean conditions: a qualitative and quantitative study." Catalysis Science & Technology **1**(8): 1456-1465.
- Hesterberg T. W., C. M. Long, et al. (2011). "Particulate Matter in New Technology Diesel Exhaust (NTDE) is Quantitatively and Qualitatively Very Different from that Found in Traditional Diesel Exhaust (TDE)." Journal of the Air & Waste Management Association **61**(9): 894-913.
- Institut National du Cancer (2013). "Particules fines, dont diesel, et risque de cancer", Prévention – Fiches Repère, RFPARTFINES 13, 8.

- Jiang M., Y. Wu, et al. (2011). "Pyrolysis and thermal-oxidation characterization of organic carbon and black carbon aerosols." Science of The Total Environment **409**(20): 4449-4455.
- Kasper M., 2008, "Characterisation of the Second Generation PMP "Golden Instrument", SAE Technical Paper, 2008-01-1177.
- Khalek I. A., T. L. Bougher, et al. (2011). "Regulated and Unregulated Emissions from Highway Heavy-Duty Diesel Engines Complying with U.S. Environmental Protection Agency 2007 Emissions Standards." Journal of the Air & Waste Management Association **61**(4): 427-442.
- Khan B., M. D. Hays, et al. (2011). "Differences in the OC/EC Ratios that Characterize Ambient and Source Aerosols due to Thermal-Optical Analysis." Aerosol Science and Technology **46**(2): 127-137.
- Kittelson D. B., 1998, "Engines and nanoparticles: a review." Journal of aerosol science **29**: 575-588.
- Kuhlbusch T. A. J., A. Borowiak, et al. (2009). Measurement of elemental and organic in Europe, European commission: 110.
- Lack D. A., H. Moosmüller, et al. (2014). "Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties." Analytical and Bioanalytical Chemistry **406**(1): 99-122.
- Le Delhaès P. et Carmona F., dans '*Chemistry and Physics of Carbon*', Vol. 17, Ed. by Walker P.L. et Thrower P.A, Marcel Dekker, N. Y., 1981, p. 89
- Lee H. M., K. Okuyama, et al. (2007). "Fabrication of Reference Filter for Measurements of EC (Elemental Carbon) and OC (Organic Carbon) in Aerosol Particles." Aerosol Science and Technology **41**(3): 284-294.
- Liang F., M. Lu, et al. (2005). "The organic composition of diesel particulate matter, diesel fuel and engine oil of a non-road diesel generator." Journal of Environmental Monitoring **7**(10): 983-988.
- Lin C. and S. K. Friedlander (1988). "Soot oxidation in fibrous filters. 2. Effects of temperature, oxygen partial pressure and sodium additives." Langmuir **4**(4): 898-903.
- Long C. M., M. A. Nascarella, et al. (2013). "Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions." **181**: 271-286.
- McDow, S. R. and J. J. Huntzicker (1990). "Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: Face velocity effects." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **24**(10): 2563-2571.
- Magagnotti N., G. Picchi, et al. (2013). "Exposure of Mobile Chipper Operators to Diesel Exhaust." Annals of Occupational Hygiene.
- Matti Maricq M. (2007). "Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review." Journal of Aerosol Science **38**(11): 1079-1118.
- Monteil C. (2012). "Depuis juin 2012, les échappements de moteurs Diesel sont classés "cancérogènes": analyse critique de deux études épidémiologiques récentes." ANSES / Bulletin de Veille Scientifique **19**: 32-35.
- Moosmüller H., R. K. Chakrabarty, et al. (2009). "Aerosol light absorption and its measurement: A review." Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **110**(11): 844-878.
- Neeft J. P. A., M. Makkee, et al. (1996). "Diesel particulate emission control." Fuel Processing Technology **47**(1): 1-69..

- Niu Z., F. Zhang, et al. (2012). "One-year measurement of organic and elemental carbon in size-segregated atmospheric aerosol at a coastal and suburban site in Southeast China." Journal of Environmental Monitoring **14**(11): 2961-2967.
- Ono-Ogasawara M. and T. J. Smith (2004). "Diesel Exhaust Particles in the Work Environment and their Analysis." Industrial Health **42**(4): 389-399.
- Park K., D. B. Kittelson, et al. (2004). "Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationships to Particle Mass and Mobility." Aerosol Science and Technology **38**(9): 881-889.
- Pathak R. K., T. Wang, et al. (2011). "Characteristics of summertime PM_{2.5} organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC)." Atmospheric Environment **45**(2): 318-325.
- Pavlovic J., J. S. Kinsey, et al. (2014). "The influence of temperature calibration on the OC-EC results from a dual optics thermal carbon analyzer." Atmos. Meas. Tech. Discuss. **7**: 3321-3348.
- Peterson M. R. and M. H. Richards (2002). Thermal-Optical-Transmittance Analysis for Organic, Elemental, Carbonate, Total Carbon, and OCX₂ in PM_{2.5} by the EPA/NIOSH Method - 83, RTI: 19.
- Petzold A., J. A. Ogren, et al. (2013). "Recommendations for reporting "black carbon" measurements." Atmos. Chem. Phys. **13**(16): 8365-8379.
- Puxbaum H. (1979). "Thermo-Gasanalysator zur Charakterisierung von Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen in luftgetragenen StÄuben." Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie **298**(4): 250-259.
- Schauer J. J. (2003). "Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter." J Expo Anal Environ Epidemiol **13**(6): 443-453.
- Schauer J. J., B. T. Mader, et al. (2003). "ACE-Asia intercomparaison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon." Environ. Sci. Technol. **37**: 993-1001.
- Shandilya K. and A. Kumar (2014). "Carbon speciation of exhaust particulate matter of public transit buses running on alternative fuels." Fuel **115**(0): 678-684.
- Shi et al. (2000), " Characterization of Particles from a Current Technology Heavy-Duty Diesel Engine", Environ. Sci. Techn. **34**(5), 748-755.
- Silverman D. T., C. M. Samanic, et al. (2012). "The Diesel Exhaust in Miners study: a nested case-control study of lung cancer and diesel exhaust." J Natl Cancer Inst. **104**(11): 855-868.
- Slowik J. G., E. S. Cross, et al. (2007). "An Inter-Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles." Aerosol Science and Technology **41**(3): 295-314.
- Stoeger T., C Reinhard, S Takenaka, (2006), "Instillation of six different ultrafine carbon particles indicates a surface area threshold dose for acute lung inflammation in mice", Environ Health Perspect, **114**: 328-333.
- Subramanian R., A. Y. Khlystov, et al. (2006). "Effect of Peak Inert-Mode Temperature on Elemental Carbon Measured Using Thermal-Optical Analysis." Aerosol Science and Technology **40**(10): 763-780.
- Vecchi R., G. Valli, et al. (2009). "Organic and inorganic sampling artefacts assessment." Atmospheric Environment **43**(10): 1713-1720.
- Watson J. G., J. C. Chow, et al. (2005). "Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons." Aerosol and Air Quality Research **5**(1): 65-102.

Wheatley A. D. and S. Sadhra (2004). "Occupational Exposure to Diesel Exhaust Fumes." Annals of Occupational Hygiene **48**(4): 369-376.

Wu C., W. M. Ng, et al. (2012). "Determination of Elemental and Organic Carbon in PM_{2.5} in the Pearl River Delta Region: Inter-Instrument (Sunset vs. DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analyzer) and Inter-Protocol Comparisons (IMPROVE vs. ACE-Asia Protocol)." Aerosol Science and Technology **46**(6): 610-621.

Zhi G., Y. Chen, et al. (2011). "Harmonizing Aerosol Carbon Measurements between Two Conventional Thermal/Optical Analysis Methods." Environmental Science & Technology **45**(7): 2902-2908.

Zhang Y. L., N. Perron, et al. (2012). "On the isolation of OC and EC and the optimal strategy of radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols." Atmos. Chem. Phys. **12**(22): 10841-10856.

ANNEXE 1

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS EMPLOYES

ACE-Asia : Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment
ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists
aEC : apparent Elemental Carbon
aOC : apparent Organic Carbon
BC : Black Carbon
BrC : Brown Carbon
CC : Carbonate Carbon
CEN : Comité Européen de Normalisation
CIRC : Cancer Institut Research Center
COV : Composé Organique Volatil
DRI : Desert Research Institute
EC : Elemental Carbon
EPA : Environmental Protection Agency
EUSAAR : European Super-sites for Atmospheric Aerosol Research
FID : Flame Ionisation Detection
GC : Graphitic Carbon
HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HSE : Health and Safety Executive
IC : Inorganic Carbon
IMPROVE : US-Interagency Monitoring of Protected Visual Environments
INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité
IR : Infra-Rouge
ISO : International Standard Organization
MSHA : US-Mine Safety and Health Administration
NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health
NIST : National Institute of Standards and Technology
OC : Organic Carbon
OSHA : Occupational Safety and Health Administration
PM 2.5 : Particulate Matter 2.5 : Fraction particulaire où le diamètre aérodynamique des particules est inférieur à 2,5 µm
POA : Primary Organic Aerosol
POC : Pyrolytic Carbon
rBC : Refractory Black Carbon
SOA : Secondary Organic Aerosol
STEL : Short Term Exposure Limit
TC : Total Carbon
TLV : Threshold Limit Value
TOR : Thermal Optical Reflectance
TOT : Thermal Optical Transmittance
TRK : Technische Richtkonzentrationen
UV : Ultra-Violet
WIOC : Water-Insoluble Organic Carbon
WSOC : Water-Soluble Organic Carbon

ANNEXE 2

ÉLÉMENTS DE TERMINOLOGIE

✎ Dans les années 1980-2000, des définitions, basées sur des considérations analytiques ont été introduites :

Carbone total (TC) : Matière totale carbonée particulaire, communément $TC = EC + OC + IC$, souvent TC néglige la présence de carbone inorganique (IC).

Carbone organique (OC) : Tous les produits où le carbone est chimiquement combiné avec d'autres éléments.

Carbone élémentaire (EC) : Forme chimiquement pure du carbone, sous la forme amorphe ou cristalline.

Carbonates de carbone (CC) ou carbone inorganique (IC) : Sels de carbonates inorganiques.

Noirs de carbone ou Black carbon (BC) : Particules sombres carbonées produites par la combustion, structure graphitique. Ces produits carbonés sont issus de la combustion incomplète des énergies fossiles et contiennent de l'ordre de 60% de carbone, en masse, avec accessoirement de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du soufre (*Kuhlbusch T.A.J. et al., 2009 ; Petzold A. et al., 2013; Hitzemberger R. EC/OC Workshop, Ispra, It., 2009*). La distinction entre EC et BC est loin d'être aussi nette et varie selon l'environnement et la saison, rural ou urbain, été versus hiver. EC = BC souvent vrai pour un environnement urbain, industriel et estival ... faux pour un environnement rural ou hivernal ...

✎ D'autres termes sont basés sur l'origine des particules :

Carbone primaire : Particule de carbone produite par une source exogène à l'atmosphère.

Carbone secondaire : Particule de carbone produite par réactions dans l'atmosphère de précurseurs gazeux.

Suie : Synonyme de carbone primaire, ces particules sont issues d'un processus de combustion.

✎ Sur la base des propriétés optiques d'autres termes sont apparues :

Les particules colorées, absorbant la lumière, sont généralement appelées suies, « black carbon » (noté BC) voire « brown carbon » (noté BrC). De nombreux auteurs définissent les suies et BC respectivement :

Suie : particule formée par condensation de gaz à la limite de la zone de combustion de gaz organiques. Composée principalement de carbone, elle renferme dans des groupements carboxyliques et phénoliques de faibles quantités d'oxygène et d'hydrogène. Sa structure graphitique est imparfaite.

Black carbon (BC) : particule absorbant fortement dans le visible avec un maximum à 550 nm. Insoluble dans l'eau et les solvants organiques, elle est réfractaire et se volatilise vers 3750°C, elle contient une large proportion de carbone graphitique.

Brown carbon (BrC) : fraction organique des aérosols atmosphériques d'origine principalement biologique, dégradation ou combustion de la biomasse, bioaérosol, substances humiques, dérivées de la lignine, de la cellulose ... Cette fraction absorbe fortement dans l'UV-visible et contient peu de carbone graphitique ou graphitisable.

✎ Récemment, depuis 2006 et surtout en 2012 et 2013, des articles et des recommandations ont tentés de définir plus précisément ces fractions et de résumer les recommandations en matière de terminologie du World Data Centre for Aerosols (*Bond T.C. et al., 2006 ; Buseck P.R. et al., 2012 ; Petzold A. et al., 2013*).

Carbone total (TC) : La masse de carbone total utilisée pour décrire l'ensemble de la matière carbonée dans un aérosol, cette masse peut être déterminée avec une précision inférieure à 10%.

Carbone élémentaire (EC) : fraction particulaire carbonée thermiquement stable dans une atmosphère inerte à des températures de l'ordre de 3750°C et peut être oxydée à partir de 340°C, inerte, non volatile et insoluble dans des conditions normales de température et de pression. EC peut être utilisé à la place de BC pour les données découlant de méthodes de mesure spécifique de l'élément carbone dans la matière carbonée. Avec les méthodes de mesures actuelles, le terme EC ne décrit pas précisément ce qui est mesuré mais la fraction de l'aérosol ayant une composition proche de celle du carbone. Andreae (*Andreae M.O. et al., 2006*) propose l'utilisation du terme « carbone élémentaire apparent » (aEC).

Black carbon (BC) : Décrit qualitativement les substances carbonées absorbant la lumière dans un aérosol atmosphérique. Pour une utilisation quantitative, le terme doit être clarifié.

Refractory black carbon (rBC) : Peut être utilisée à la place de BC pour une mesure réalisée avec un laser à incandescence. C'est la partie réfractaire de l'aérosol carboné qui est insoluble et se vaporise seulement vers 3750°C. Les propriétés optiques de cette fraction ne sont pas un critère de caractérisation, contrairement au BC.

Carbone suie: décrit qualitativement les particules carbonées issues d'une combustion incomplète formées d'agglomérats de sphérules de graphite, composées presque exclusivement de carbone avec quelques traces d'oxygène et d'hydrogène. Sa surface active comprise entre 10 et 100 m² g⁻¹ est caractéristique du mode de combustion. La définition n'inclus pas les composés organiques fréquemment adsorbés en surface des sphérules (*Andreae M.O. et al., 2006*).

Carbone graphitique (GC) : particule de carbone ayant une microstructure graphitique, (hybridation sp²). Le terme carbone graphitique GC est souvent utilisé en place de EC, quantifiable par spectroscopie Raman ou diffraction X.

Nanosphères de suies (Ns-soot) : P. R. Buseck et al. proposent en 2012 une nouvelle définition pour les suies à savoir ns-suie. Les "ns-soot" sont des particules agrégeant des nanosphères de carbone. Cette définition basée sur la morphologie découle de la microscopie électronique.