

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_436	Emissions particulaires d'échappements de moteurs Diesel M-436

Données de validation principales

Généralités

Emissions d'échappements de moteur Diesel, particules Diesel, carbone élémentaire.

Existe-t-il une VLEP ? _____ oui

VLEP 8h _____ 0,05 mg/m³

Choix du domaine de validation :

La VLEP est proposée pour le carbone sous forme élémentaire. Cette valeur s'applique à la fraction alvéolaire des émissions des échappements de moteur Diesel et rentrera en application 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.

Cette méthode a été validée pour des quantités de carbone dosées sur le support comprises entre 0,15 et 49,5 µg de EC par cm² de filtre. Le tableau, ci-dessous, indique en fonction des dispositifs de prélèvement utilisés pour la validation, de leur débit de prélèvement et du diamètre des filtres employés, les concentrations atmosphériques correspondant aux quantités de carbone dosées sur un poinçon de filtre de 1 cm². La borne supérieure du domaine est calculée en supposant que le carbone élémentaire représente 30 % du carbone total.

Dispositif de prélèvement :

Cyclone	Débit L/min	Filtre Ø (mm)	Domaine µg/m ³ 8h de prélt
Dorr-Oliver	1,5	37	1,7 à 587
Higgins-Dewell (SIMPEDS)	2,2	37	1,2 à 404
Dust cyclon aluminium	2,5	37	1,0 à 352

Recommandations particulières:

Technique d'analyse : Analyse thermique avec suivi optique en transmission et détection par spectrométrie par ionisation de flamme (FID). Analyseur de carbone Thermo-optique TOT Sunset. Suivi optique en transmission avec diode laser émettant à 650 nm, surface du spot sur le filtre ~ 0,25 cm².

Toutes les manipulations engageant des filtres ou des poinçons, décarbonés ou échantillons, sont réalisées avec le maximum de précaution pour prévenir toute contamination carbonée. Utilisation de pinces stockées à l'abri de poussières, plan de travail recouvert d'une feuille d'aluminium régulièrement essuyée avec un tampon de quartz non carboné (blancs filtre anciens et non utilisés, poinçons de filtres après analyse ...).

Mesure de la perte de charge

Méthode appliquée :

La perte de charge est mesurée avec un capteur de pression Fluke 6270A

Dorr-Oliver à 1,5 L/min : 0,375 kPa,

Higgins-Dewell (SIMPEDS) à 2.2 L/min : 0,525 kPa,

Dust Cyclone Aluminium à 2,5 L/min : 0,595 kPa.

Validation Méthode Analytique

Description de la méthode :

Préalable

Aucun matériau de référence primaire traçable pour la détermination du carbone élémentaire et du carbone organique constitutifs des particules Diesel n'est disponible. La distinction entre le carbone élémentaire et organique reste donc dépendant de la technique et du protocole utilisés.

La validation de la méthode a été réalisée à l'aide de filtres de 37 mm de diamètre et plusieurs poinçons de 1 cm² découpés dans des filtres pour réaliser plusieurs analyses par filtre.

Instrument

Analyseur d'aérosols carbonés SUNSET OCEC TOT-TOR Analyser, carbone organique / élémentaire / total, par méthode thermo-optique, mono ou dual optique (TOT ou TOR [1]).

Gaz

- Hélium de pureté $\geq 99,999$ % vol.,
- Mélange oxydant, hélium / oxygène 90 / 10 % molaire, pureté hélium $\geq 99,999$ % vol., pureté oxygène $\geq 99,995$ % vol.,
- Mélange étalon interne, hélium / méthane 95 / 5 % molaire, pureté hélium $\geq 99,999$ % vol. et méthane 99,99 % vol.,
- Air de qualité ultrazéro,
- Hydrogène de pureté $\geq 99,999$ % vol.

Autre matériel

La manipulation des échantillons et étalons doit être réalisée dans un local et un environnement non susceptible de les polluer. La surface de travail pourra être protégée ainsi que le petit matériel par une feuille d'aluminium.

- Pincés en acier inoxydable pour la manipulation des échantillons,
- Pince avec embouts silicone pour la manipulation du porte poinçon en quartz,
- Support en quartz pour le poinçon de filtre, 1 ou 1,5 cm², support adapté à la géométrie du four de l'analyseur,
- Emporte-pièce pour la découpe du poinçon dans le filtre, adapté à la forme et à la surface du support de poinçon de 1 ou 1,5 cm²,
- Seringue de précision ou micropipette pour la mesure de volumes compris entre 8 et 12 μ L de solutions étalons,
- Four à moufle, pour calciner à 480 °C,
- Matériel, pieds à coulisse, compas, réglet... pour mesurer le diamètre de la surface de collecte des filtres avant découpe de poinçon et analyse.

Solutions étalons externes

Il n'existe actuellement aucun matériau de référence primaire traçable disponible pour le carbone élémentaire constitutif des particules Diesel aussi l'étalonnage se limite au dosage du carbone total.

- Solutions étalons en carbone total préparées à partir de sucrose (saccharose) : La concentration est déterminée avec exactitude par pesée et dissolution dans de l'eau de grande pureté, dont la teneur en carbone aura été contrôlée au préalable. La teneur en carbone de l'eau sera prise en considération pour le calcul de la concentration en carbone, cette teneur pouvant être non négligeable pour les étalons de faible concentration. Une solution sera préparée par point constituant la gamme d'étalonnage qui devra couvrir la gamme dynamique pour laquelle l'analyseur répond linéairement, généralement de 0,2 à 8,0 μ g C/ μ l.

L'analyse quotidienne d'un poinçon dopé avec 8 à 12 μ L, connus exactement, d'une solution étalon, permettra de vérifier la qualité de la réponse de l'analyseur pour le carbone total.

Solution de lavage des filtres

- Solution d'acide chlorhydrique pour éliminer les carbonates
- Mélange dichlorométhane / n-Hexane / Acétone, 1 / 2 / 2 en volume.

Description de l'analyse

Plusieurs protocoles thermiques sont décrits dans la littérature et utilisés par divers organismes, NIOSH 870, NIOSH 930, IMPROVE A, ACE-ASIA ... Le protocole EUSAAR2 [2] est repris dans la norme NF EN 16909 pour l'analyse de l'air ambiant et l'environnement au niveau Européen.

Le protocole thermique utilisé est la méthode EUSAAR2 avec correction optique en transmission de la pyrolyse. Le tableau décrit les différentes étapes qui constituent l'analyse d'un échantillon. La durée des deux dernières étapes peut être prolongée afin d'obtenir une oxydation complète du carbone et le retour du signal du FID à une valeur proche de zéro.

[1] TOR : Thermo-Optic Reflectance

[2] European Supersites for Atmospheric Aerosol Research

Protocole EUSAAR2, gaz vecteur, température et durée des paliers

Mode	Paliers	Température °C	Durée (s)
Hélium	He 1	200	120
	He 2	300	150
	He 3	450	180
	He 4	650	180
Hélium/Oxygène 90/10 % Mol	He	Pas de chauffage, refroidissement	30
	He/O ₂ 1	500	120
	He/O ₂ 2	550	120
	He/O ₂ 3	700	70
	He/O ₂ 4	850	80-180
Hélium/Méthane 95/5 % Mol Etalonnage interne	He/CH ₄	Refroidissement	120-180

Découpe du poinçon dans le filtre fibre de quartz

Le poinçon sera découpé dans le filtre à analyser avec l'emporte-pièce adapté au porte-poinçon (1 cm² ou 1,5 cm²) en quartz. La découpe se fera sur une surface non contaminée, un filtre de quartz vierge ou une feuille d'aluminium préalablement frottée avec un filtre de quartz vierge.

L'utilisation d'un filtre 37 mm avec un diamètre de la zone exposée du filtre proche de 33 mm, permet la découpe de 4 poinçons de 1 cm² en position symétrique dans un même filtre où de 3 poinçons de 1,5 cm². L'ensemble des poinçons découpés pour la validation de la méthode, l'ont été avec un emporte-pièce de 1 cm² et un masque de découpe en aluminium permettant de reproduire la même découpe d'un filtre à l'autre. (fabrication INRS)



Photographie masque de découpe en aluminium. a : empreinte pour la dépose d'un filtre 37 mm, b : masque recouvrant le filtre, c : découpe à l'emporte-pièce d'un poinçon de 1 cm², d : répartition des quatre découpes possibles sur le filtre.

Méthode de lavage des poinçons de filtres

Cas des échantillons présentant un aspect très sombre et dont la transmission du faisceau laser sera affectée par une absorption excessive. Le poinçon devra être lavé avec le mélange dichlorométhane/n-hexane/acétone selon le mode opératoire suivant :

- Mettre le poinçon dans un bécher de 10 mL.
- Ajouter 5 mL d'un mélange dichlorométhane/acétone/n-hexane 1/2/2.
- Placer un verre de montre sur le bécher et conserver une heure sous sorbonne,
- Pipeter le mélange de solvants pollués et le remplacer par 5 nouveaux mL de mélange. Au bout d'une nouvelle heure, éliminer les solvants pollués et sécher 2 heures dans le bécher couvert du verre de montre, à 75°C en étuve ventilée.

Méthode de traitement à HCl des filtres

Cas des prélèvements effectués dans des environnements riches en carbone inorganique

L'analyseur permet de différencier les carbonates des autres fractions carbonées mais en cas d'excès le pic du carbone inorganique peut masquer une partie du pic de carbone élémentaire. L'utilisation d'un dispositif de prélèvement doté d'un filtre 37 mm permettra, par l'analyse d'un premier poinçon, de vérifier l'utilité du traitement sur un second poinçon découpé dans le filtre.

Les prélèvements réalisés dans des environnements riches en carbone inorganique de type carbonate devront donc être traités pour éliminer l'excès de carbonate. selon le protocole suivant :

- Mettre le poinçon dans un cristalliseur et l'exposer aux vapeurs de quelques millilitres d'HCl 6M pendant 2 à 4 heures. Poser un verre de montre sur le cristalliseur.
- Éliminer l'acide et maintenir le poinçon encore une heure dans le cristalliseur.

Si cette méthode est mal maîtrisée, elle peut entraîner des dommages irréversibles à l'appareil, aussi un lavage par immersion du poinçon dans de l'eau ultra-pure suivi d'un séchage en étuve, permet d'éliminer l'acide adsorbé sur le filtre et limite ce risque.

Analyse d'une série d'échantillons

Appareillage analytique

L'ensemble analytique comprend un four en quartz suivi d'un second four renfermant du dioxyde de manganèse porté à 850 °C pour oxyder en dioxyde de carbone tous les effluents carbonés sortant du premier four. Un dernier four, renfermant un catalyseur à base de nickel, réduit le dioxyde de carbone en méthane pour être dosé par le détecteur 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.

Exigences de performances de l'analyseur

La méthode respecte les exigences de performances fixées par la norme NF EN 16909 : 2017- *Air ambiant - Mesurage du carbone élémentaire (C) et du carbone organique (OC) prélevés sur filtre* :

- Une limite de détection inférieure ou égale à 0,2 µg C/cm² de filtre,
- Une exactitude des mesurages du carbone total d'un étalon externe qui ne doit pas s'éloigner de ± 10 % ou ± 0,5 µg C/cm² de la valeur attendue (en retenant la valeur la plus favorable) sur une journée de travail.
- La stabilité du signal laser ne doit pas s'écarter de plus de 3 % de sa valeur moyenne lors de la détermination de la valeur du blanc instrument. Cette stabilité doit être vérifiée au moins une fois par an (EN NF 16909, Annexe G)

Mode opératoire standard pour l'analyse d'une série d'échantillons

- Avant toute analyse, vérifier la présence dans le four du dernier poinçon analysé sur son support.
- Dans le fichier PARAMETER FILE sélectionner et lancer le protocole « Clean Oven » pour éliminer toute trace de carbone sur le support du poinçon ainsi que dans le four.
- Mesurer le blanc instrument en sélectionnant le protocole « EUSAAR2 », sans insérer un nouveau poinçon, ni ouvrir le four.

- Si le blanc instrument est supérieur ou égale à 0,3 µg C/cm², refaire une seconde mesure de blanc.

- Si le blanc instrument est faible, <0,3 µg C/cm², passer à la vérification de l'exactitude de la mesure en analysant un échantillon dopé (comme décrit ci-après)

Effectuer l'analyse de l'échantillon dopé :

Doper le poinçon qui était dans le four avec 8 à 12 µl d'une solution étalon sucrose de concentration inférieure ou égale à 30 µg de sucrose par µL, soit 12,63 µg C/µL, déposée à l'aide d'une seringue ou d'une micropipette et dont le volume est connu exactement par volumétrie ou gravimétrie.

Vérifier l'étalonnage interne piloté par l'analyseur

- 1 | Glisser le support dans le four jusqu'à être en butée avec la tige de thermocouple
- 2 | refermer le four en veillant à ce que le joint torique soit bien en place,
- 3 | sécher le poinçon à l'aide de l'utilitaire disponible dans le menu de commande de l'appareil,
- 4 | lorsque le four revient à une température inférieure à 75 °C, lancer l'analyse sous protocole EUSAAR2.

Au terme de l'analyse, comparer la concentration en carbone par cm² déterminée par l'étalonnage interne avec la valeur attendue.

*Si la différence excède ± 10 % ou 0,5 µg C/cm² (dans le cas où 10 % seraient inférieurs à 0,5 µg/cm²) refaire un second étalonnage.

*Si le problème subsiste, vérifier la qualité de la solution étalon, rechercher une possible erreur systématique ou contacter le constructeur.

La justesse de l'appareil étant vérifiée, réaliser l'analyse de la série d'échantillons en répétant les étapes 1,2 et 3 seulement si le filtre présente un aspect humide ou est suspecté humide.

Au terme de l'analyse des échantillons, calculer la quantité de substance sur les dispositifs à partir des résultats rendus par l'analyseur, exprimés en µg de carbone élémentaire pour un centimètre carré de filtre.

Homogénéité du dépôt des particules

Homogénéité dans la zone centrale du filtre où sont découpés les poinçons

L'homogénéité de la répartition des particules dans la zone centrale du filtre a été réalisée en comparant les concentrations en carbone total retrouvées sur les poinçons découpés dans les filtres de 361 prélèvements réalisés dans diverses atmosphères industrielles ou prélevés sur le banc de génération de particules de l'INRS. Pour chaque filtre, trois poinçons ont été découpés avec le masque de découpe et analysés le même jour. La concentration en carbone total de chaque poinçon divisée par la moyenne des concentrations de l'ensemble des trois poinçons d'un même filtre permet d'avoir un résultat normalisé reflétant l'écart à la moyenne.

L'étude statistique de l'ensemble des 1065 mesures nous donne une moyenne pour l'ensemble de 1,000 avec un écart type de 0,070, une médiane à 0,999. 50 % des poinçons analysés présentent un écart à la concentration moyenne mesurée sur le même filtre inférieur à 2,8 %, 90 % inférieur à 11,5 % et 99,5 % inférieur ou égal à 30 %.

Homogénéité du dépôt des particules entre la zone centrale du filtre et la zone périphérique.

L'évaluation a porté sur 86 filtres. L'écart entre la concentration sur la découpe du filtre et la moyenne des concentrations sur les poinçons est comparé à ± 1,96 fois l'écart type analytique composé, intra et inter filtres, des concentrations de EC mesurées sur les poinçons des 86 filtres analysés. Cet intervalle de confiance analytique à 97,5 % est de ± 18,4 %, 96 % des mesures sont dans , ou en limite de cet intervalle de confiance analytique.

Répétabilité :

La répétabilité a été calculée comme l'écart type relatif entre la mesure de EC réalisée sur les quatre poinçons d'un même filtre analysés selon le protocole EUSAAR 2 avec correction optique en transmission. L'essai a été mené sur 34 filtres prélevés sur banc de génération.

Répétabilité et écart type analyse : EC $4,07 \pm 2,93$ %.

Limite de détection (LD) :

A l'aide des blancs : 10 filtres vierges décarbonés ont été analysés, trois poinçons ont été découpés et analysés pour chaque filtre. A partir du calcul de la moyenne et de l'écart type de la série de valeurs obtenues, la limite de quantification a été calculée. La détermination a été réalisée avec deux références de filtres, Sartorius T293 et Whatman QM A-37. 10 filtres ont été analysés, pour chaque filtre, 3 poinçons ont été prélevés pour analyse.

Résultats :

LD = Moyenne [C] + 3 σ

Filtres Sartorius : LD $EC = 0,057 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ soit $0,490 \mu\text{g}/\text{FQ } 37\text{mm}$;

Filtres Whatman : LD $EC = 0,059 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ soit $0,502 \mu\text{g}/\text{FQ } 37\text{mm}$.

Limite de quantification (LQa) :

A l'aide des blancs :

LQ = Moyenne [C] + 10 σ

Filtres Sartorius : LQ $EC = 0,136 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ soit $1,160 \mu\text{g}/\text{FQ } 37\text{mm}$;

Filtres Whatman : LQ $EC = 0,146 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ soit $1,246 \mu\text{g}/\text{FQ } 37\text{mm}$.

Taux de récupération

Les dispositifs de prélèvement sont des cyclones choisis pour avoir une efficacité de prélèvement très proche de la courbe de la fraction conventionnelle alvéolaire. Les dispositifs sont d'autant plus efficaces lorsque le diamètre aérodynamique des particules est inférieur à $2 \mu\text{m}$ ce qui est le cas des particules Diesel.

La perte engendrée par le dépôt de particules sur la paroi de la cassette montée en sortie des différents cyclones a été évaluée par essuyage et analyse. Le TC mesuré sur la paroi, quelque soit le cyclone utilisé, n'excède pas 2,6 % du TC retrouvé sur le filtre.

Essai de claquage

Essai de claquage :

Le domaine d'utilisation de la méthode n'est pas déterminé par la saturation du filtre mais par la fin de la linéarité de la réponse de l'analyseur qui intervient à partir $165 \mu\text{g}$ de carbone. $165 \mu\text{g}$ sur un poinçon de 1cm^2 et ramenés à la surface exposée d'un filtre 37mm ($8,55 \text{cm}^2$) donne une quantité maximale analysable de $1410 \mu\text{g}$ de carbone par filtre. En supposant que l'EC représente 30 % du carbone total, la quantité maximale correspond à $423 \mu\text{g}$ de EC soit $587 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un prélèvement de 8 heures avec un Dorr-Oliver au débit de $1,5 \text{L}/\text{min}$ ou $352 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un prélèvement réalisé avec un Dust Cyclone Aluminium sur 8 heures à $2,5 \text{L}/\text{min}$.

Volume recommandé : 8h à un débit compris entre $1,5$ et $2,5 \text{L}/\text{min}$.

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

La conservation a été étudiée par analyse d'un poinçon sur 30 filtres prélevés en entreprises ou sur banc de génération. L'analyse est survenue entre 3 et 36 mois après le prélèvement, prélèvement conservé à température ambiante et à l'abri de toute pollution particulaire.

$Kc = 102,7 \pm 6,6$ %, $n=30$

Calcul d'incertitude

L'incertitude élargie selon EN 482 avec un facteur d'élargissement de 2 est de 20,1 %. Voir détail dans PDF joint.

Informations complémentaires

Sélection du support de collecte

La validation a été réalisée avec des filtres en fibre de quartz de diamètre 37mm de marque Whatman et Sartorius (QMA-37 Whatman® et Q3400—37 Sartorius®).

Préparation des filtres par décarbonation avant prélèvement

Les filtres sont déposés sur un plateau en céramique dans un four à moufle qui est porté à 480°C pour une durée minimum de 24 heures. Après refroidissement, ils sont, soit directement placés dans les cassettes soigneusement obturées, soit stockés ensemble dans une enveloppe formée à l'aide d'une feuille d'aluminium dont la face en contact avec les filtres a été essuyée avec un filtre en fibre de quartz vierge pour éliminer toute matière carbonée.

Valeurs des blancs :

$0,021 \pm 0,012 \mu\text{g EC}/\text{cm}^2$, mesurés avec 10 filtres et 3 poinçons par filtre, le carbone analysé sous atmosphère oxydante du protocole EUSAAR2 étant assimilé au carbone élémentaire. Cette valeur peut être assimilée au blanc instrument, mesuré également lors d'analyses sans filtre.

Fichier attaché

Calculs d'incertitude de la méthode

- [Incertitudes CE M-436.pdf](#)