



**MESURE DE POLLUANTS DE TYPE HAP A L'ECHAPPEMENT
DE MOTEURS DIESEL: PRELEVEMENT ET
PREPARATION D'ECHANTILLONS**

Club Chromatographie du Val de Seine, 6 novembre 2008

F. Portet-Koltalo

Laboratoire LASOC
IRCOF et IFRMP, Université de Rouen

But de l'étude :

- Métrologie chimique des particules solides produites par combustion des gasoils en sortie d'un moteur Diesel
- Suivi de polluants organiques présents en phase gazeuse

**HAP, HAP nitrés : polluants toxiques, cancérigènes, mutagènes
sources anthropiques très majoritaires**



Émissions véhicules: 30%



Essais sur banc moteur

Difficultés

- ❶ Particules Diesel « super-adsorbants » pour les HAP et HAP nitrés
→ Quelle stratégie adopter pour une extraction complète avant analyse?
- ❷ Prélèvement en moins de 20 minutes des échappements gazeux sur banc moteur
→ Quel type de prélèvement pour une analyse rapide de traces ?

➤ 16 HAP prioritaires définis par l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine EPA

HAP	Abréviation	Poids moléculaire g/mol
Naphtalène	NAPH	128
Acenaphtylène	ACE	152
Acenaphtène	AC	154
Fluorène	FLU	166
Phénanthrène	PHE	178
Anthracène	ANT	178
Fluoranthène	FLUO	202
Pyrène	PYR	202
Chrysène	CHR	228
Benzo(a)anthracène	B(a)A	228
Benzo(a)pyrène	B(a)P	252
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	252
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	252
Dibenz(a,h) anthracene	DB(a,h)A	276
Indéno (1,2,3,cd)pyrène	IP	276
Benzo (g,h,i)pérylène	B(ghi)P	278

HAP légers: principalement sous forme gazeuse

HAP moyens: sous forme gazeuse et particulaire

HAP lourds: sous forme particulaire

- + biphényle, pérylène et benzo(e)pyrène
- + n-alcanes lourds C₁₇, C₂₁, C₃₀
- + HAP nitrés

➤ **Extraction et analyse des HAP d'une matrice solide très rétive**

- ✓ **Mise au point de la technique séparative: CPG/MS**
- ✓ **Etude comparative de différentes techniques d'extraction**
 - * **Soxhlet (méthode de référence)**
 - * **Extraction Assistée par Micro-ondes (MAE)**
 - * **Extraction par Fluide Supercritique (SFE)**
 - * **Extraction Assistée par Solvants sous Pression (ASE)**
- ✓ **Application à des échantillons réels de suies**

➤ **Prélèvement et analyse de traces de HAP dans l'effluent gazeux**

- ✓ **Choix du mode de prélèvement: barbotage en phase liquide**
- ✓ **Mise au point de la technique d'analyse de traces**
 - * **HPLC-Fluorimétrie**
 - * **Reconcentration par SPE**
- ✓ **Application à un cycle moteur normalisé**



Extraction et analyse des HAP d'une matrice solide très rétive

➤ Analyse/quantification: CPG-MS

Conditions opératoires:

CPG : factor four 95% méthyle, 5% phényle, 40 m x 150 µm,

D_{He} =0,5 mL/min, T_{inj} = 250°C, splitless, V_{inj} = 1 µL

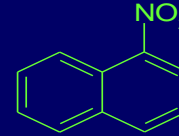
MS : quadrupôle, I. E. 70 eV, EMV= 2500 V

mode TIC (identification), SIM (quantification) ———> Droites d'étalonnage 0,1 mg.L⁻¹ – 5 mg.L⁻¹

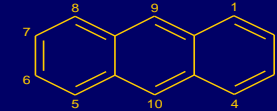
nitroHAP

HAP

n-alkanes



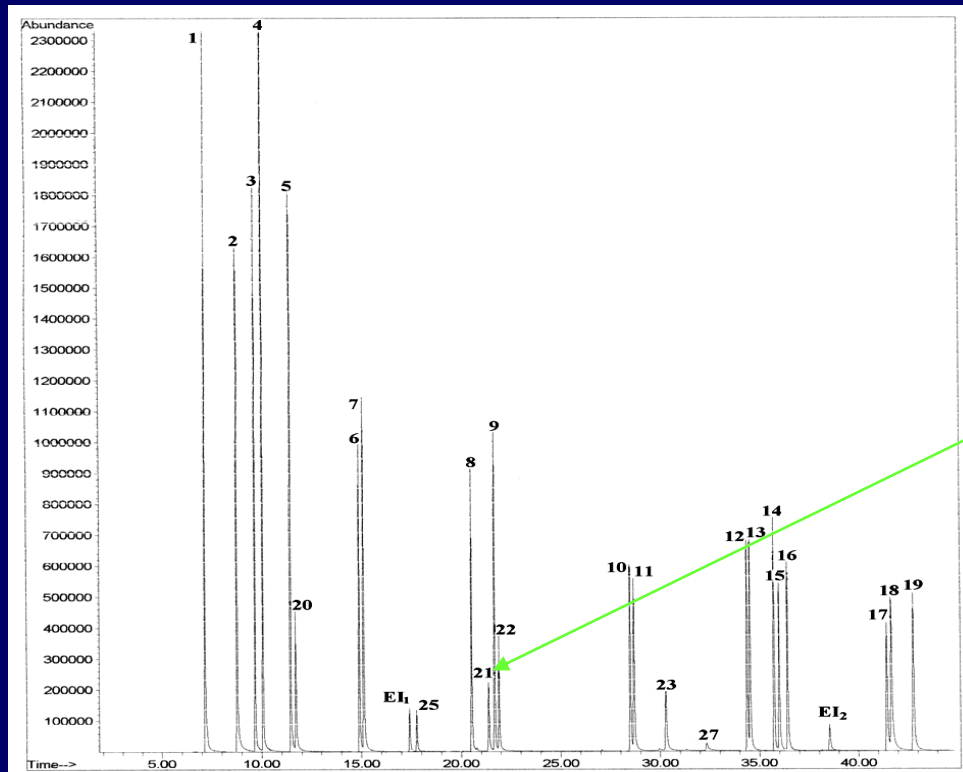
1-nitronaphthalène



anthracène



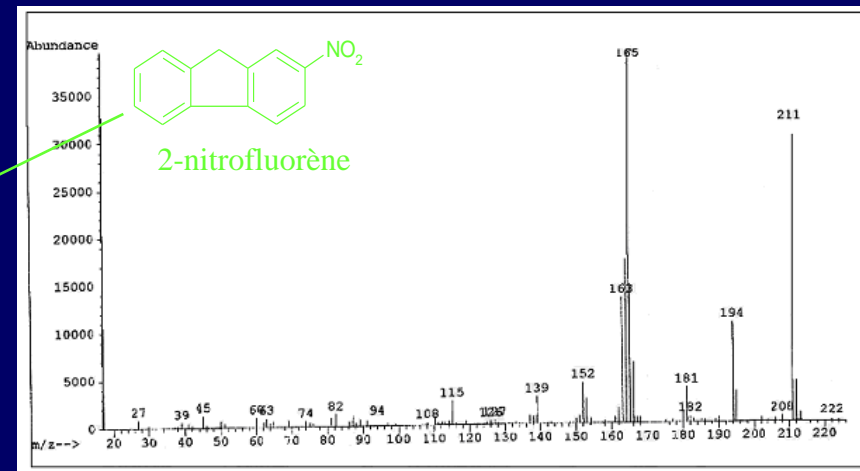
tétracosane



$LOD_{HAP} = 0,15 - 2,5 \mu g.L^{-1}$

$LOD_{nitroHAP} = 5 - 100 \mu g.L^{-1}$

$LOD_{n-alkanes} = 40 - 60 \mu g.L^{-1}$



➤ Principe de la MAE

Utilisation des radiations micro-ondes pour accélérer le processus d'extraction par solvant (constante diélectrique assez élevée)

➤ Modélisation par plan d'expériences

- Recherche des facteurs influents
- Etude de l'interaction des facteurs entre eux
- Modélisation mathématique des réponses
- Conditions optimales d'extraction, robustesse

➤ Mise en oeuvre

Plan composite centré en étoile



4 facteurs étudiés à deux niveaux
($2^4 + 7$ points au centre + 8 points en étoile)
31 expériences

Points au centre: répétabilité (variance)
Points en étoile : effets quadratiques (courbure de la réponse)

Avantages :

- Extraction rapide
- Faible quantité de solvants

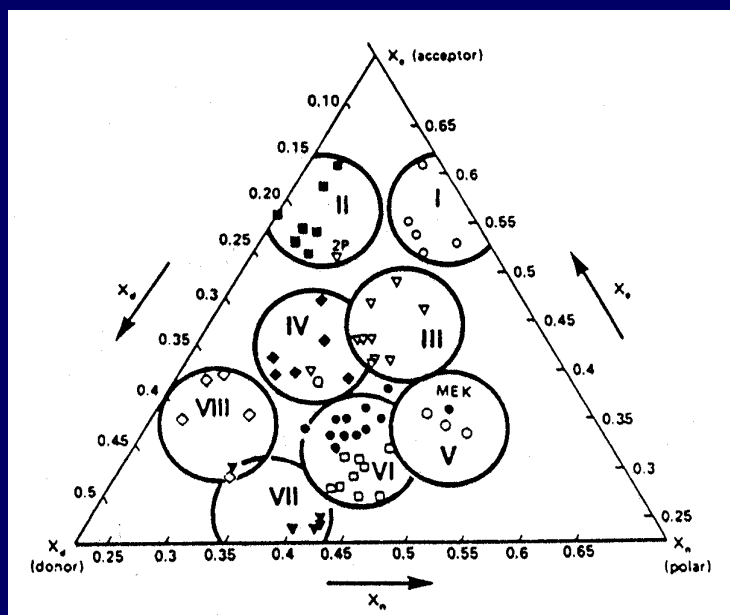


MARS X

➤ Facteurs étudiés

	Niveau (- α)	Niveau (-1)	Niveau (0)	Niveau (+1)	Niveau (+ α)
Temps d'extraction (min)	5	13	21	29	37
Température (°C)	80	95	110	125	140
Nature de solvant	CHCl ₃	CHCl ₃	THF	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
Volume de solvant	6	12	18	24	30

➤ Choix des solvants

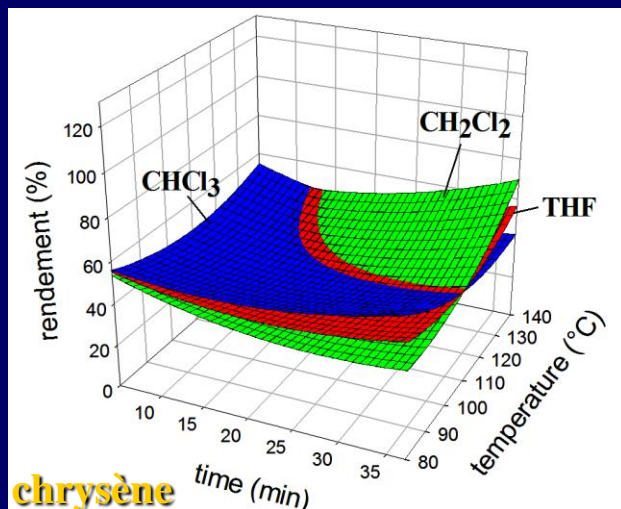


Triangle de sélectivité de Snyder

3 solvants développant principalement un seul type de force d'interaction faible:

- Groupe VIII: chloroforme, **donneur de protons**
- Groupe V: dichlorométhane, **interactions dipolaires**
- Groupe I: éthers, **accepteurs de protons** (THF moins dangereux)

➤ Résultats du plan d'expériences



Conditions optimales:

- Température élevée: 140°C (CH₂Cl₂)
- Volume: compromis à 18 mL
- Temps: élevé (37 min)
- Solvants testés peu influents

➔ Interactions dipolaires, donneur ou accepteur de protons peu efficaces

$$\text{Rdt}_{\text{DB(ah)A}} \leq 3 \%$$

$$\text{Rdt}_{\text{nitroHAP}} \leq 25 \%$$

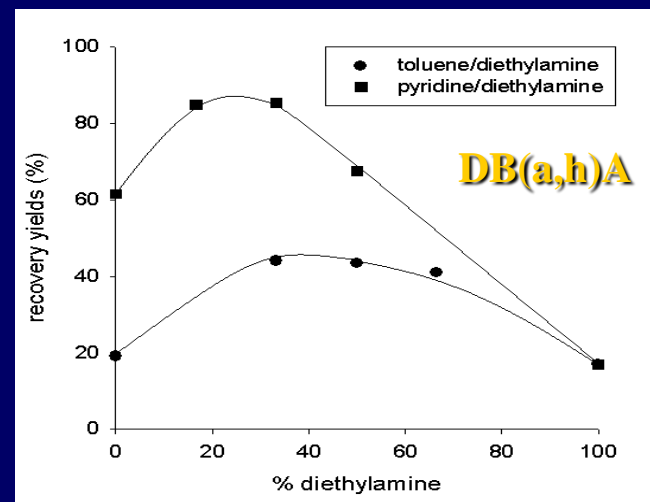
➤ Utilisation de solvants aromatiques

Autre interaction à prendre en compte: **transfert électronique**

- Toluène: $\text{Rdt}_{\text{DB(ah)A}} = 20 \%$ ↗
- Pyrrolle: $\text{Rdt}_{\text{DB(ah)A}} = 25 \%$ ↗
- Pyridine: $\text{Rdt}_{\text{DB(ah)A}} = 62 \%$ ↗↗ (aromatique+basique)

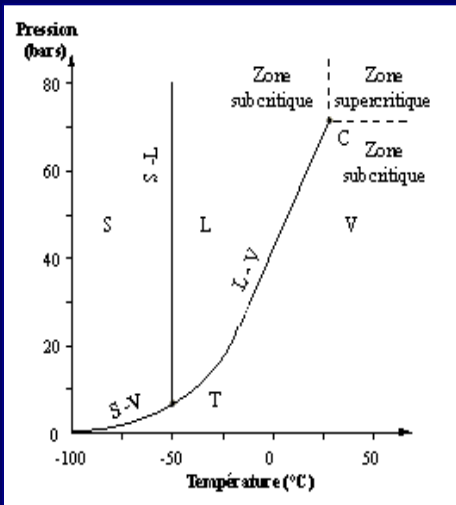
• **Pyridine/diéthylamine 6/1: $\text{Rdt}_{\text{DB(ah)A}} = 85 \%$ ↗↗**

• **Pyridine/1% acide acétique: $\text{Rdt}_{\text{(nitroHAP)}} = 52 - 71 \%$**



➔ Rendements tous HAP $\geq 85 \%$

➤ Principe de la SFE



Fluide	T _c (°C)	P _c (atm)	densité
CO ₂	31,3	72,9	0,96



SFE 3000

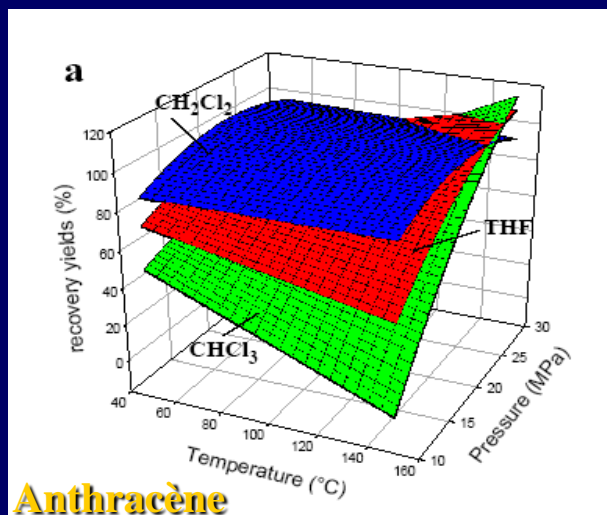
Fluide supercritique: propriétés intermédiaires entre gaz (diffusion/pénétration élevée) et liquides (pouvoir solvatant)

Diagramme de phase du CO₂

➤ Optimisation par plan d'expériences

	Niveau (-α)	Niveau (-1)	Niveau (0)	Niveau (+1)	Niveau (+α)
Pression (atm)	100	150	200	250	300
Température (°C)	50	75	100	125	150
Cosolvant (modificateur)	CHCl ₃	CHCl ₃	THF	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
% cosolvant dans CO₂	5	10	15	20	25

➤ Résultats du plan d'expériences

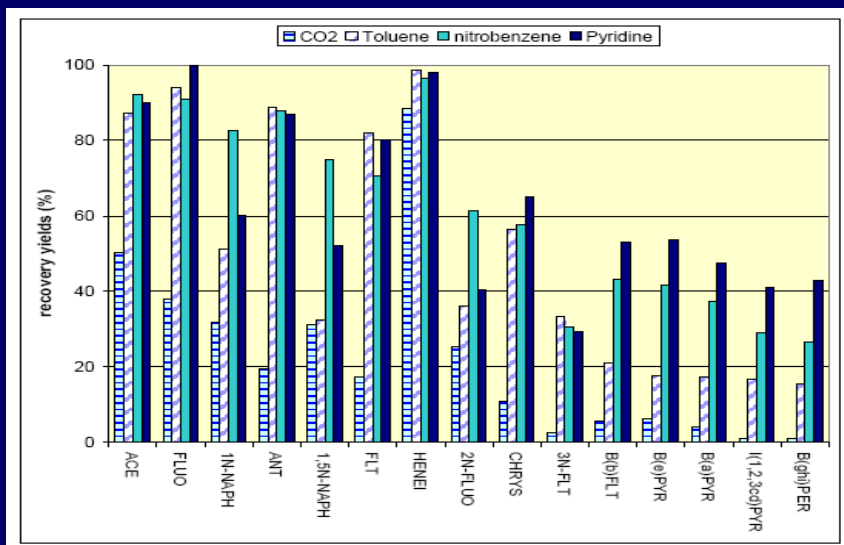


Conditions optimales:

- Pourcentage moyen de cosolvant dans CO₂ (15%)
- Pression élevée (300 atm)
- Température plutôt faible (75°C)
- Modificateur : dichlorométhane

MAIS Rdt_{HAP très lourds} ≤ 12 %

➤ Utilisation de cosolvants aromatiques



Modificateurs favorisant les transferts électroniques

- HAP: 15% pyridine/diéthylamine (6/1) dans CO₂, donneur d'électrons fort
 ➔ Rdt tous HAP ≥ 82 %
- nitroHAP: 15% de nitrobenzène dans CO₂, attracteur d'électrons fort
 ou 15% (pyridine/1% acide acétique) dans CO₂
 ➔ Rdt nitroHAP ≈ 60%

➤ Principe de l'ASE

Solvant sous haute température et pression (100 bars), maintien à l'état liquide: ↗ de la solubilité et ↗ cinétique d'extraction

➤ Optimisation par plan d'expériences

- Conditions optimales:**
- Durée faible: 10 min
 - Température plutôt élevée: 150°C
 - solvant : dichlorométhane

MAIS Rdt_{HAP très lourds} ≤ 10 %

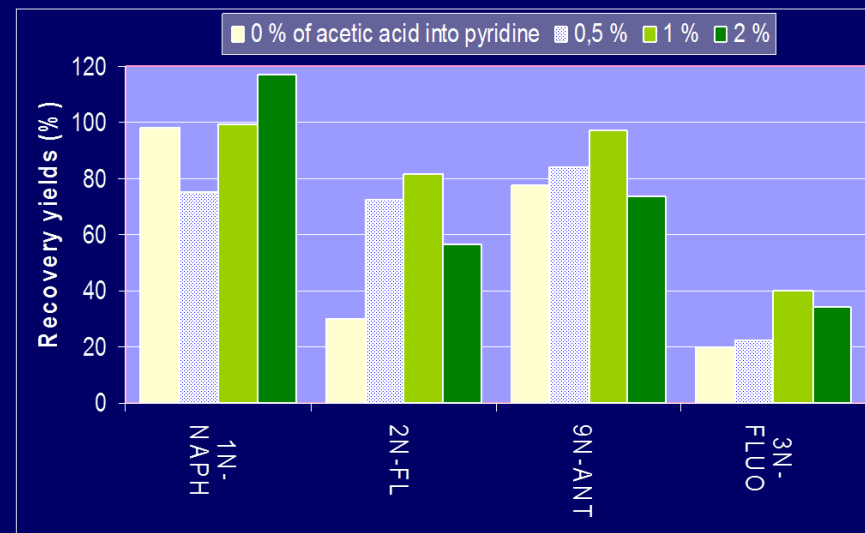
➤ Utilisation de solvants aromatiques

Solvants favorisant les transferts électroniques

- HAP: pyridine/diéthylamine (6/1)
 - ➔ Rdt tous HAP ≥ 75%
- nitroHAP: nitrobenzène ou pyridine/1% acide acétique
 - ➔ Rdt nitroHAP ≥ 82% (excepté 3N-FLUO)



ASE 100



➤ Soxhlet standard

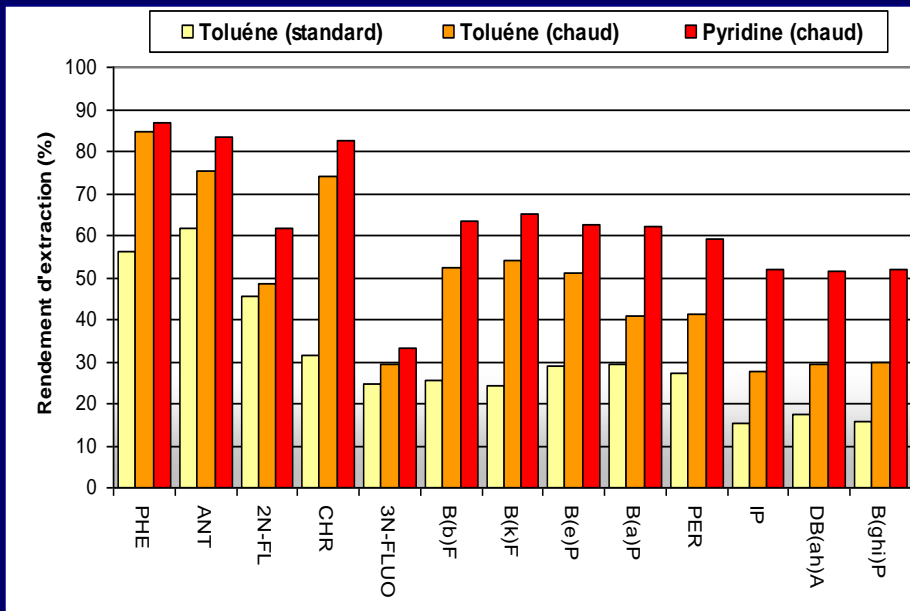
- Dichlorométhane: norme NFX 43-025
- 60 cycles minimum ($t > 7$ h)
- ⇒ Rendements faibles surtout pour les HAP lourds

➤ Soxhlet à chaud

- **Chauffage du compartiment d'extraction**
- ⇒ Rendements nettement améliorés
- Solvants « classiques »: rendements HAP lourds faibles



Soxhlet Büchi B811



Solvants favorisant les **transferts électroniques**

- HAP: pyridine/diéthylamine (6/1)

➔ Rdt tous HAP $\geq 79\%$

- nitroHAP: nitrobenzène
ou pyridine/1% acide acétique

➔ Rdt nitroHAP $\geq 72\%$

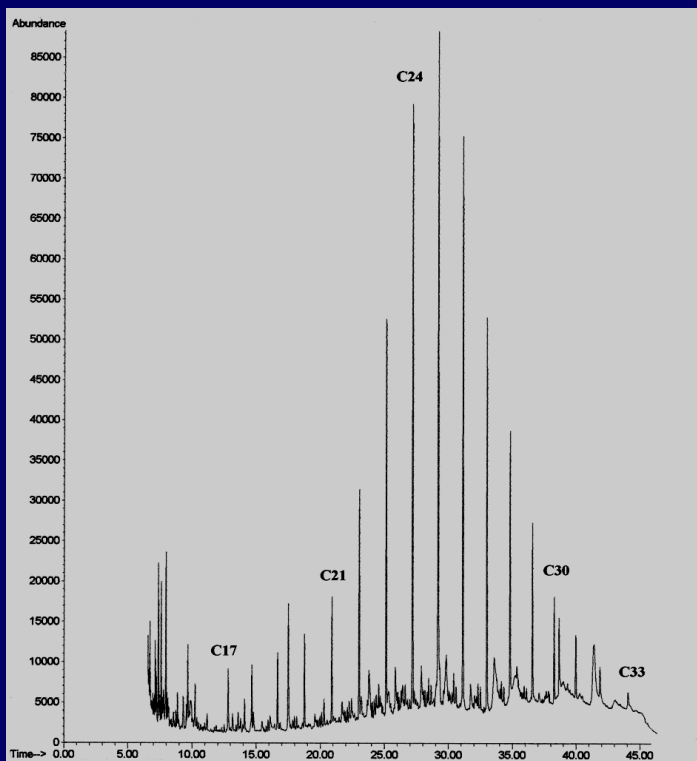
MAIS : durée extraction excessive (> 7 h) +
consommation de solvant excessive (> 150 mL)

➔ **Extractions MAE/SFE/ASE à privilégier**

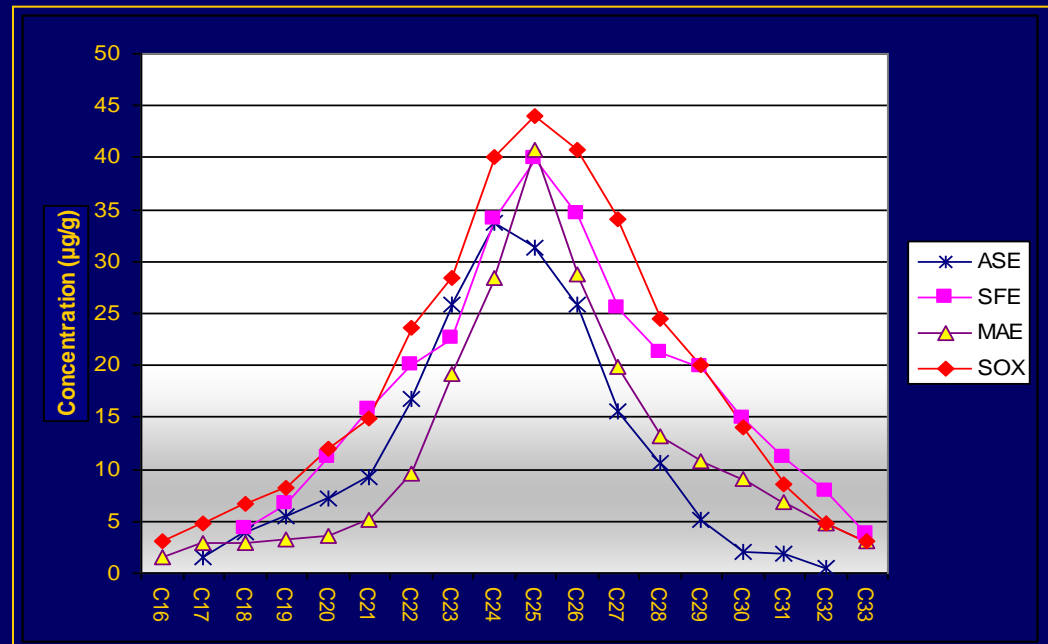
➤ Application à l'extraction des suies naturellement polluées

Prélèvement des suies collectées dans le FAP : essai normalisé européen NEDC, $T_{FAP} > 200^{\circ}\text{C}$
 $m_{\text{suies}} \approx 25 \text{ g}$

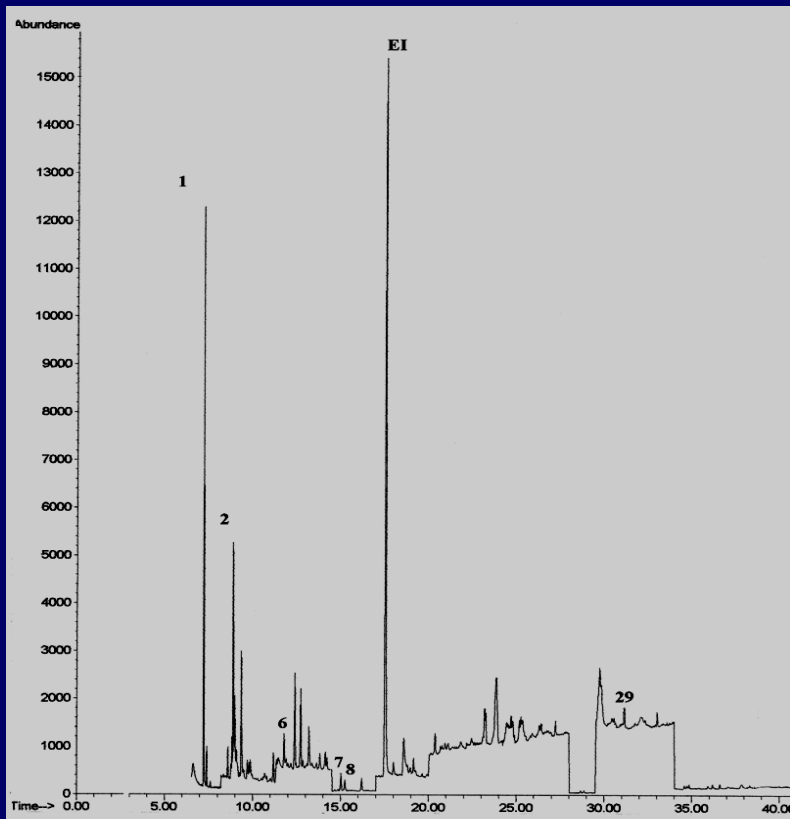
- Extractions MAE, ASE, SFE, soxhlet à chaud
- Analyses CPG/MS en mode TIC et SIM



suivi des n-alcanes – mode SIM



- Proportion relativement élevée de n-alcanes $C_{25} < 45 \mu\text{g/g}$
- 4 méthodes d'extraction donnant des résultats similaires

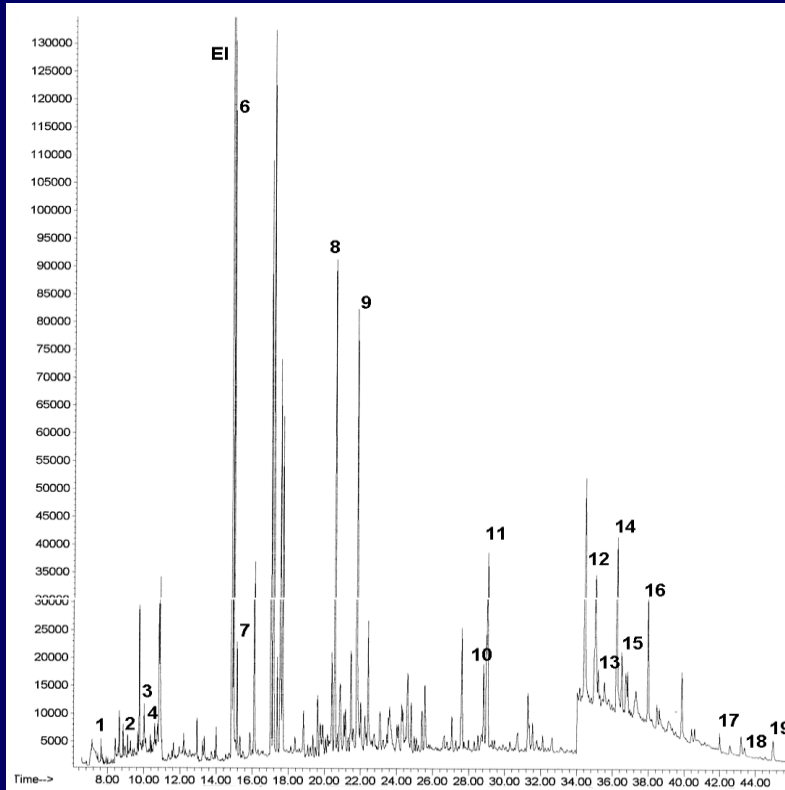


suivi des HAP et nitroHAP
mode SIM

	<i>Technique d'extraction</i>			
composés extraits (µg/g)	MAE	SFE	ASE	Soxhlet chaud
naph	2,2	2,0	2,2	3,7
biph	0,8	1,0	0,8	2,7
fluo	n d	n d	0,2	1,8
phen	0,2	0,5	0,6	0,6
anth	0,1	0,3	0,4	0,4
1N-naph	1,6	1,2	1,2	1,9
2N-fluo	n d	n d	n d	1,1
1N-pyr	1,5	1,4	1,1	1,6

- Très peu de HAP, aucun HAP lourd
- Présence de quelques HAP nitrés

➤ Comparaison avec des suies standards NIST 1650b



suivi des HAP, suies SRM 1650b, mode SIM

MAE/SOX	Mesure (µg/g)	Certificat (µg/g)
<i>C₂₅</i>	3300	-
<i>phen</i>	63,7	69,5
<i>ant</i>	12,6	7,7
<i>2-methyl phen</i>	74,1	70,7
<i>fluoranth</i>	51,1	47,3
<i>pyr</i>	48,1	43,4
<i>Benzo(e)pyr</i>	6,57	6,3
<i>I(123,cd)pyr</i>	4,00	4,44
<i>9N-ant</i>	5,4	5,89
<i>1N-pyr</i>	18,7	18,2

➔ véhicules actuels moins polluants

➔ conditions de prélèvement: température très élevée de récupération des suies dans le FAP (> 200°C), vaporisation des HAP dans l'effluent gazeux?



Prélèvement et analyse de traces de HAP dans l'effluent gazeux

➤ Prélèvements d'effluents gazeux (sources fixes)

• Prélèvements d'air:

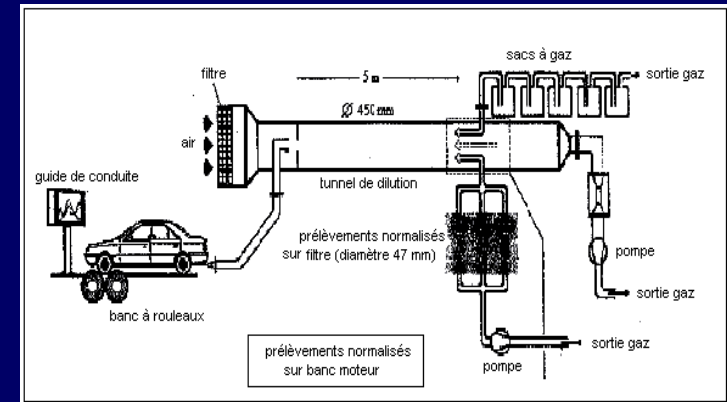
HVS/LVS: PUF + Soxhlet + évaporation solvant
→ analyse CPG/MS

MAIS: échantillonnage long/perte des volatils

• Prélèvements gaz échappement:

Poches à gaz /adsorbants (Carbotrap C, Tenax, XAD-2...)
→ thermodésorption/CPG-MS

MAIS: échantillons relativement concentrés



1.K. Lombaert, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, 2002

➤ Prélèvement par barbotage en phase aqueuse

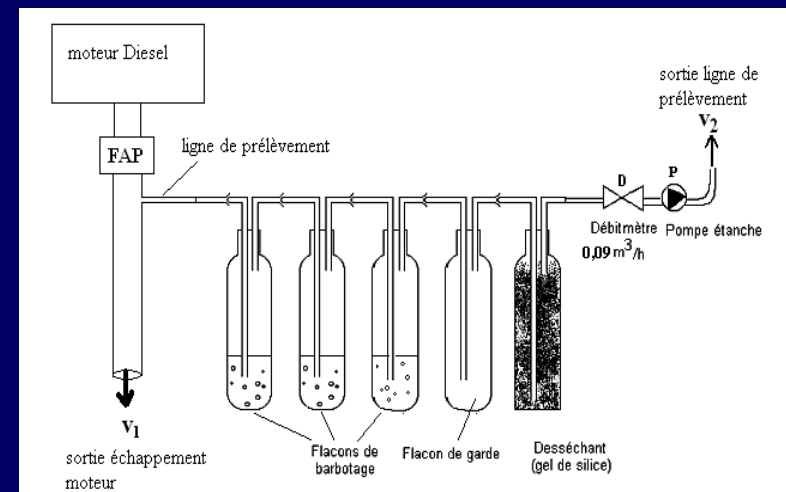
• Problématique:

Prélèvement rapide (< 20 min) de traces ou d'ultra-traces (?) → technique analytique très sensible

Pas de perte des volatils → pas de reconcentration par évaporation de solvant

• Solution:

Piégeage en phase aqueuse **micellaire** + reconcentration par SPE + HPLC-fluorimétrie



Ligne de prélèvement en aval du FAP

➤ Analyse par HPLC-fluorimétrie

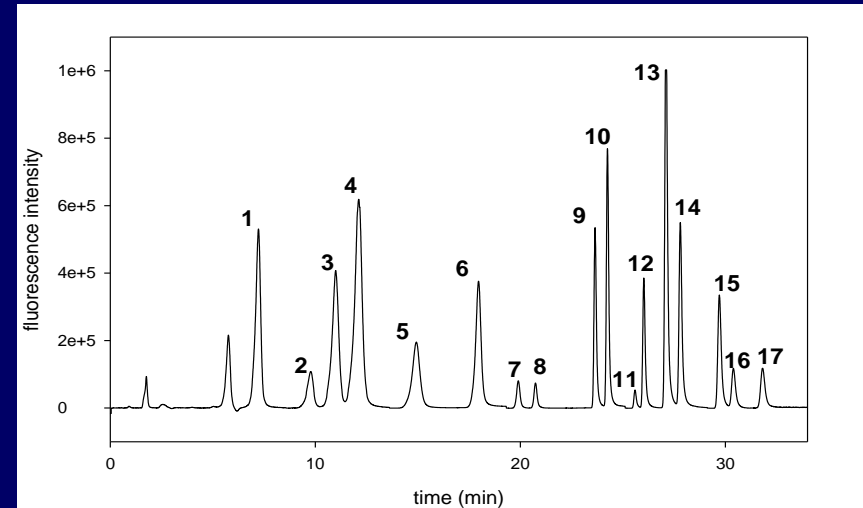
- Phase C₁₈ polymérique (Vydac) → résolution de TOUS les HAP
- Gradient acétonitrile/eau
- Programmation $\lambda_{ex}, \lambda_{em}$ en fonction du temps

$$LOD_{HAP} = 0,1 - 1 \mu g.L^{-1}$$

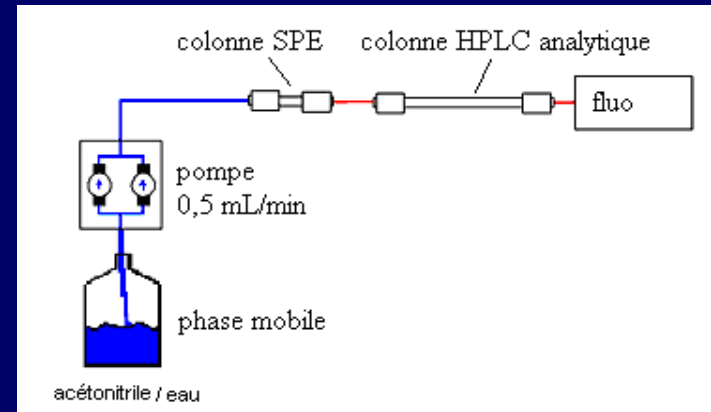
MAIS: tensioactif ionique pour le piégeage

➤ SPE-HPLC en ligne

- Percolation à travers 1 pré-colonne C₁₈ (Vydac) 4,6x7 mm → désorption/analyse en ligne
- La phase aqueuse utilisée pour le piégeage ne doit pas perturber le processus SPE
 - Tensioactif **cationique**
 - **faible % de cosolvant** < 5 %
 - sels inorganiques: [c] pas trop élevée



Analyse HPLC-fluo: 15 HAP prioritaires + Biph + B(e)pyr



SPE-HPLC en ligne

➤ Application sur essai moteur normalisé

- Cycle européen NEDC: 4 cycles urbains + 1 extra-urbain (11 km): **20 minutes**

- Moteur type Euro 4 1,9 L Diesel

- $\bar{D}_{mas} = 0,014 \text{ kg/sec}$ → $\bar{D}_{vol} = 39,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$

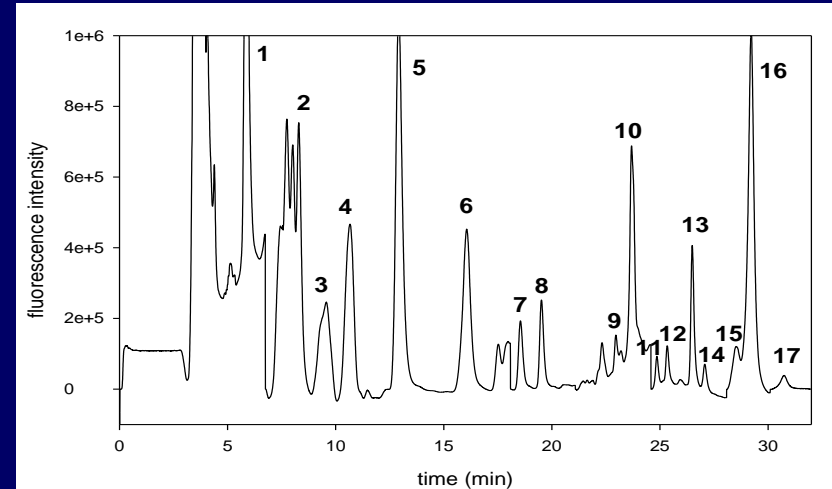
- $P_{admission} = 1,07 \text{ bar} \approx P_a$ $T_{FAP} \approx 200^\circ\text{C}$

- Échantillonnage: $D_{vol} = 0,09 \text{ Nm}^3/\text{h}$

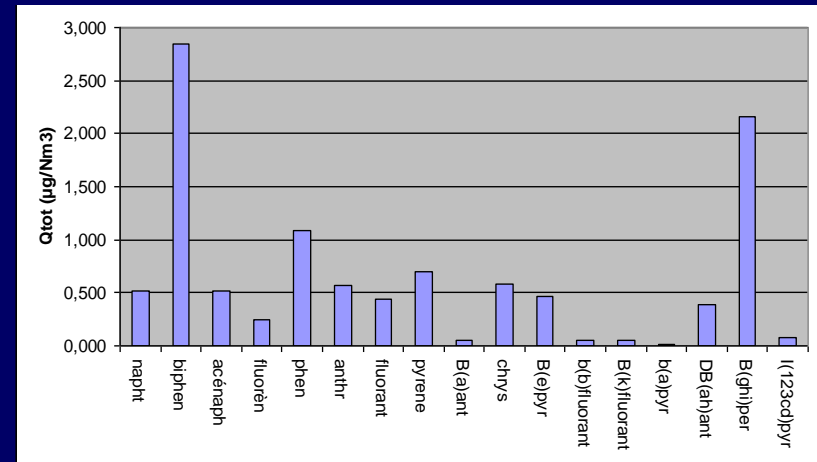
Ligne de prélèvement: **présence de TOUS les HAP ciblés: 4-700 ng/m³**

Pot échappement (facteur de correction car non isocinétique): **0,02-2,85 µg/Nm³**

➔ Prévoir un module de dilution type FPS (sortie à P_a) sur la ligne de prélèvement pour essais en surpression



Analyse du flacon de barbotage n°2



Quantification à l'échappement

➤ Conclusions

• ANALYSE DES PARTICULES DIESEL

Extractions efficaces des HAP et des n-alcanes (mélange original **pyridine/diéthylamine**) et des nitro HAP (pyridine/acide acétique) par : Soxhlet à chaud, MAE, SFE, ASE.

⇒ **Peu de HAP (pas de lourds) sur les particules Diesel** provenant de véhicules légers récents

• ANALYSE DES ECHAPPEMENTS DIESEL

Mise au point d'un **prélèvement rapide** (20 min) des échappements gazeux en sortie moteur: barbotage en solution aqueuse micellaire/enrichissement de **traces** (≈ 1 ng/L) par SPE/analyse par HPLC-fluorimétrie

⇒ **Présence de HAP volatils, semi volatils et non volatils en quantités notables**

➤ Perspectives

• Application des techniques d'extraction à des suies issues de différents essais moteurs

- ⇒ Etude de la composition des suies en HAP et nitroHAP en fonction des conditions de la combustion (régime du moteur, charge) / relation avec les polluants en phase gazeuse
- ⇒ Cartographie des polluants selon la taille des particules

- **M. Khalil Oukebdane, docteur de l'Université de Rouen**
- **CERTAM, Centre d'Etudes et de Recherches Technologiques en Aérothermique et Moteurs (Madrillet, 76)**
- **Programme TOPAASE Etat/région Haute Normandie**