



UE Techniques de mesure: gaz et aérosols

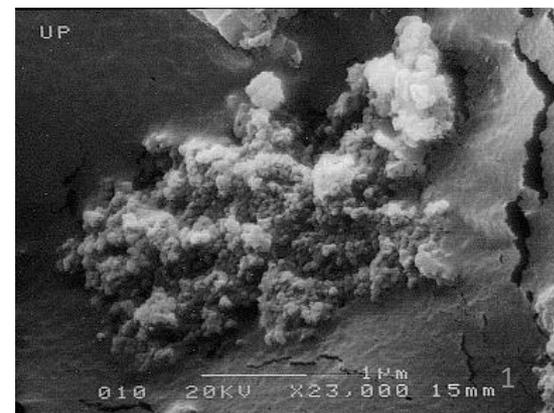
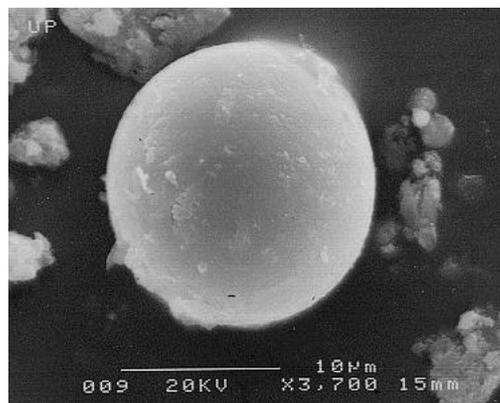
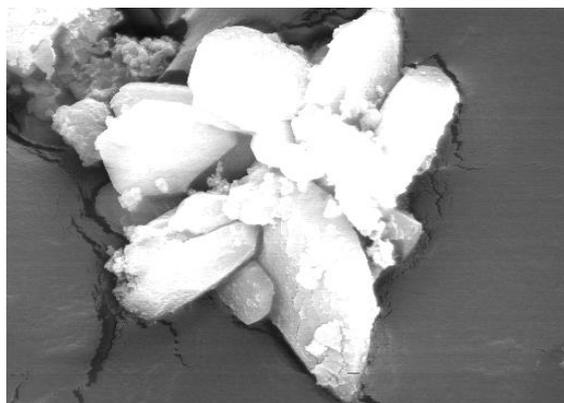
Métrologie et techniques d'analyse de la chimie des aérosols

Karine Desboeufs

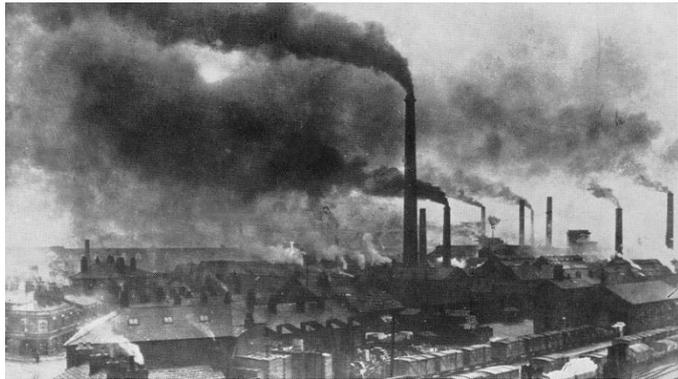
Professeur Paris 7

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

Karine.Desboeufs@lisa.u-pec.fr



Différents types d'aérosols: sources



Aérosols industriels



Feux de forêt

Aérosols de
combustion
automobile



Poussières désertiques

Aérosols biogéniques



Sels de mer

Différents types d'aérosols: Composition chimique

Phase inorganique

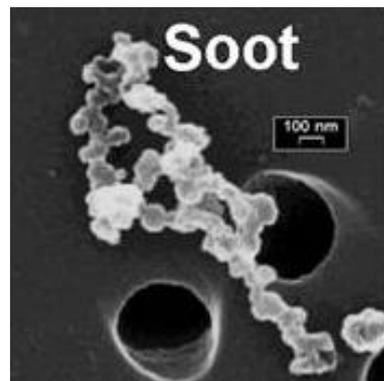
Phase minérale

Qui ne contient pas de carbone



Carbone élémentaire

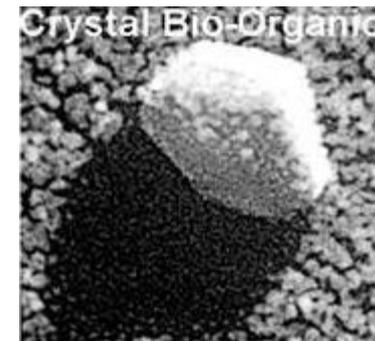
Qui contient du carbone élémentaire



Phase organique

Phase carbonée

Qui contient du carbone hydrogéné



Normes liées aux aérosols

Concernant la chimie des particules seulement deux types de substances sont réglementées:

- Métaux lourds (Cd, Ni, As, Pb, Hg) (directive 2004/107/CE):
 - Cadmium : 5 ng/m³ en moyenne annuelle du contenu total de la fraction PM 10
 - Nickel : Valeur cible : 20 ng/m³
 - Arsenic : Valeur cible : 6 ng/m³
 - Plomb : Valeur limite : 0,5 µg/m³ (directive 2008/50/CE)

NF EN 14902:2005: Qualité de l'air ambiant. Méthode normalisée pour la mesure de Pb, Cd, As et Ni dans la fraction MP10 de la matière particulaire en suspension: Digestion micro-ondes des échantillons puis analyses par ICP-MS (quadrupole)

Normes liées aux aérosols

Concernant la chimie des particules seulement deux types de substances sont réglementées:

- Métaux lourds (Cd, Ni, As, Pb, Hg) (directive 2004/107/CE):
- HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) (directive 2004/107/CE)
 - Benzo(a)pyrène : 1 ng/m³, en moyenne annuelle du contenu total de la fraction PM10

+ mesures conseillées mais pas de seuils réglementaires pour 6 autres HAP:

benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(j)fluoranthène, indéno(1,2,3-cd)pyrène et dibenzo(a,h)anthracène.

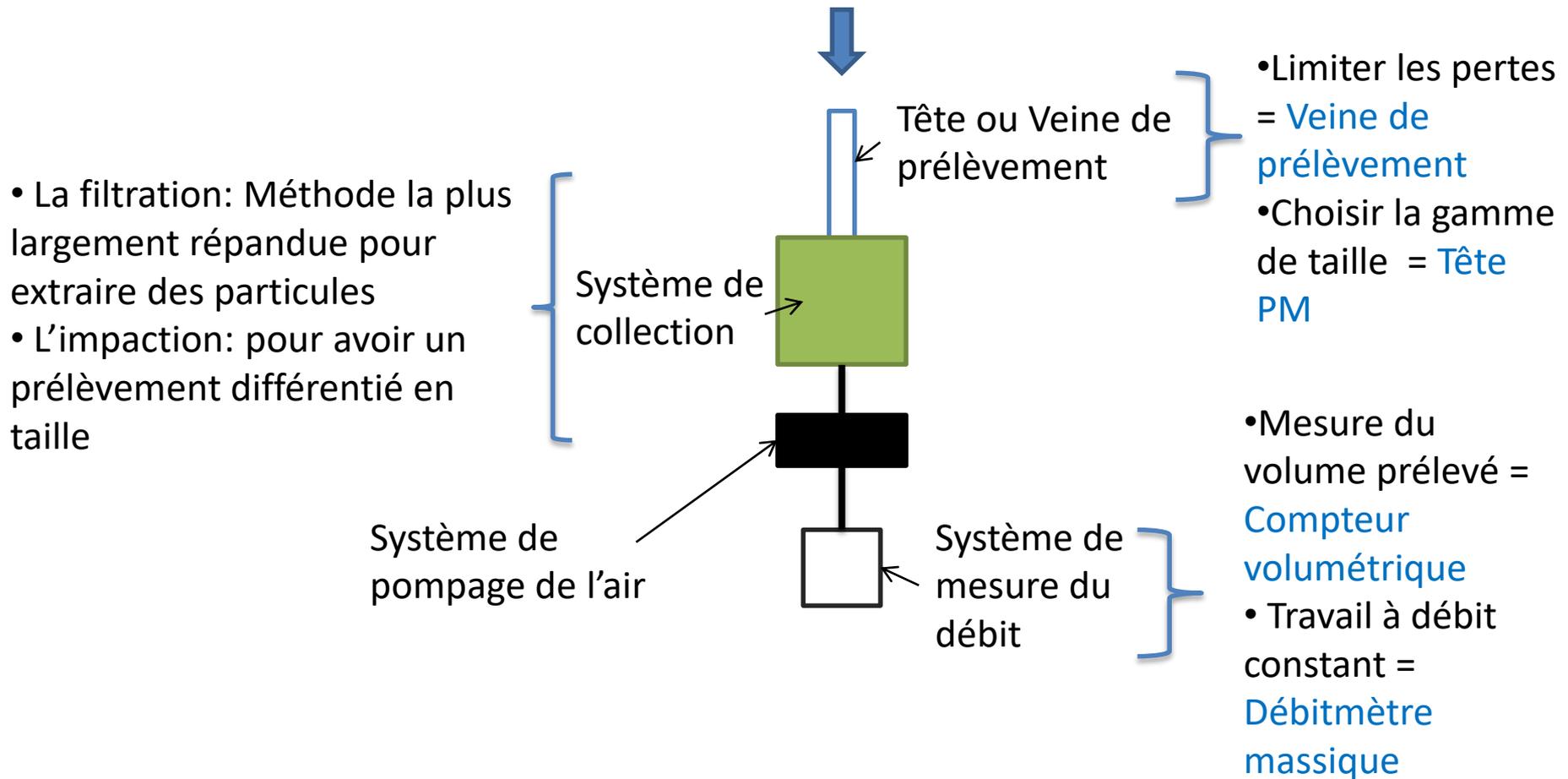
NF EN 15549 Juillet 2008 : Qualité de l'air - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrene dans l'air ambiant: Extraction et l'analyse d'échantillons par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) avec un détecteur de fluorescence (FLD) ou par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG/SM).

1. Méthodes de prélèvement

- ❑ Méthodes discontinues traditionnelle (*off-line*) :
 - ❑ Collection des aérosols sur le terrain (filtre ou impacteur)
 - ❑ Analyse *a posteriori* au laboratoire

- ❑ Méthodes continues (*on-line*)
 - ❑ Prélèvement d'aérosols avec analyse en ligne.

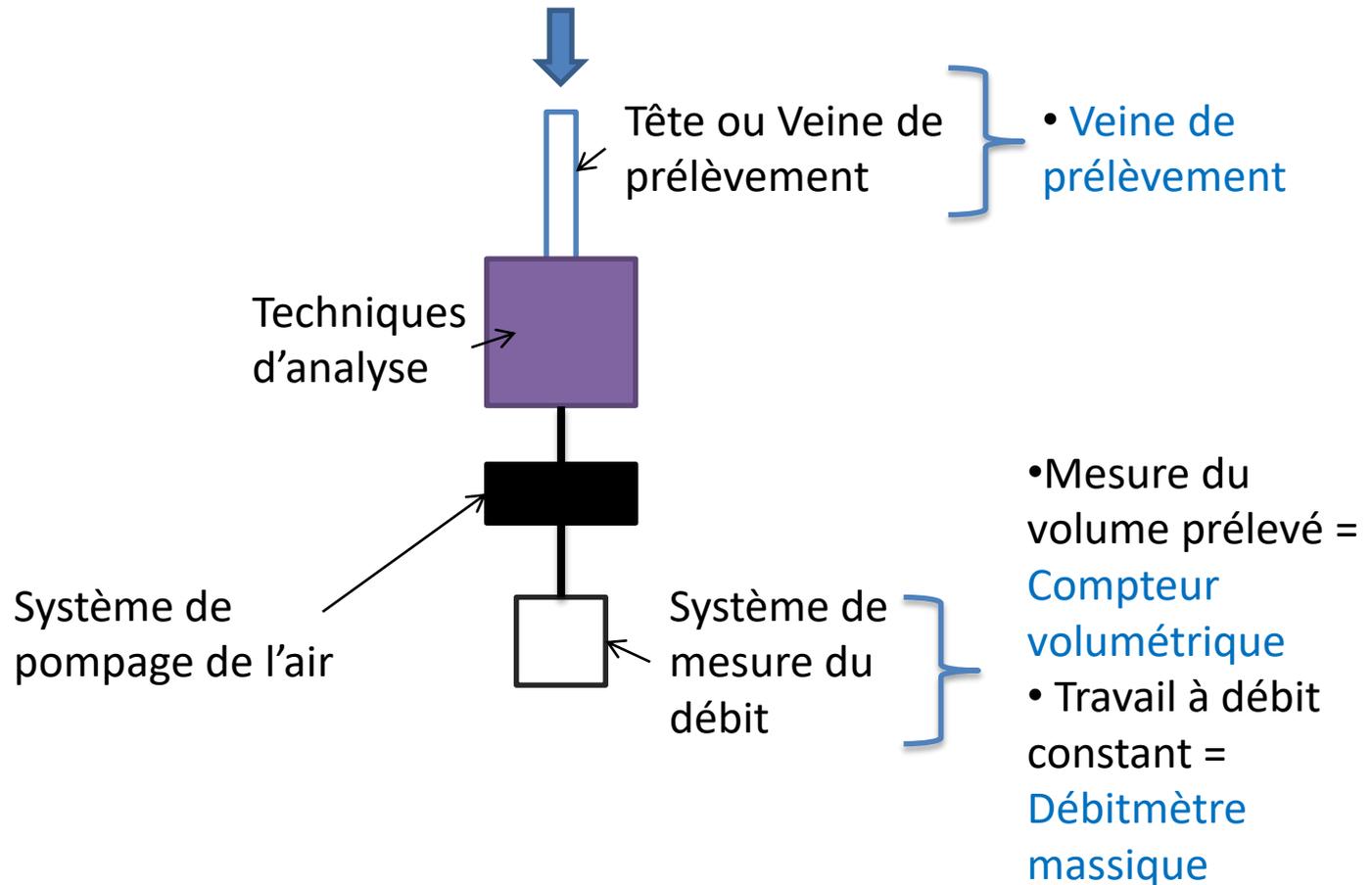
1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement



Voir Cours de Charles ...

1.2. Méthodes continues: Prélèvement

➔ Même principe de prélèvement mais analyse immédiatement en ligne

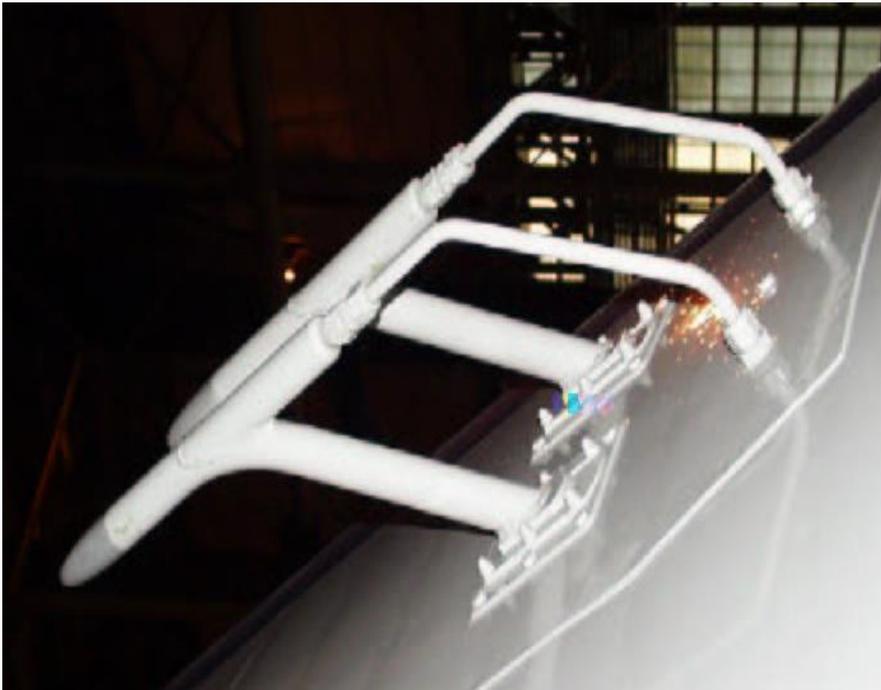


1. Méthodes discontinues ou continues: Prélèvement

Veines de prélèvement

➔ En général pas de discrimination en taille

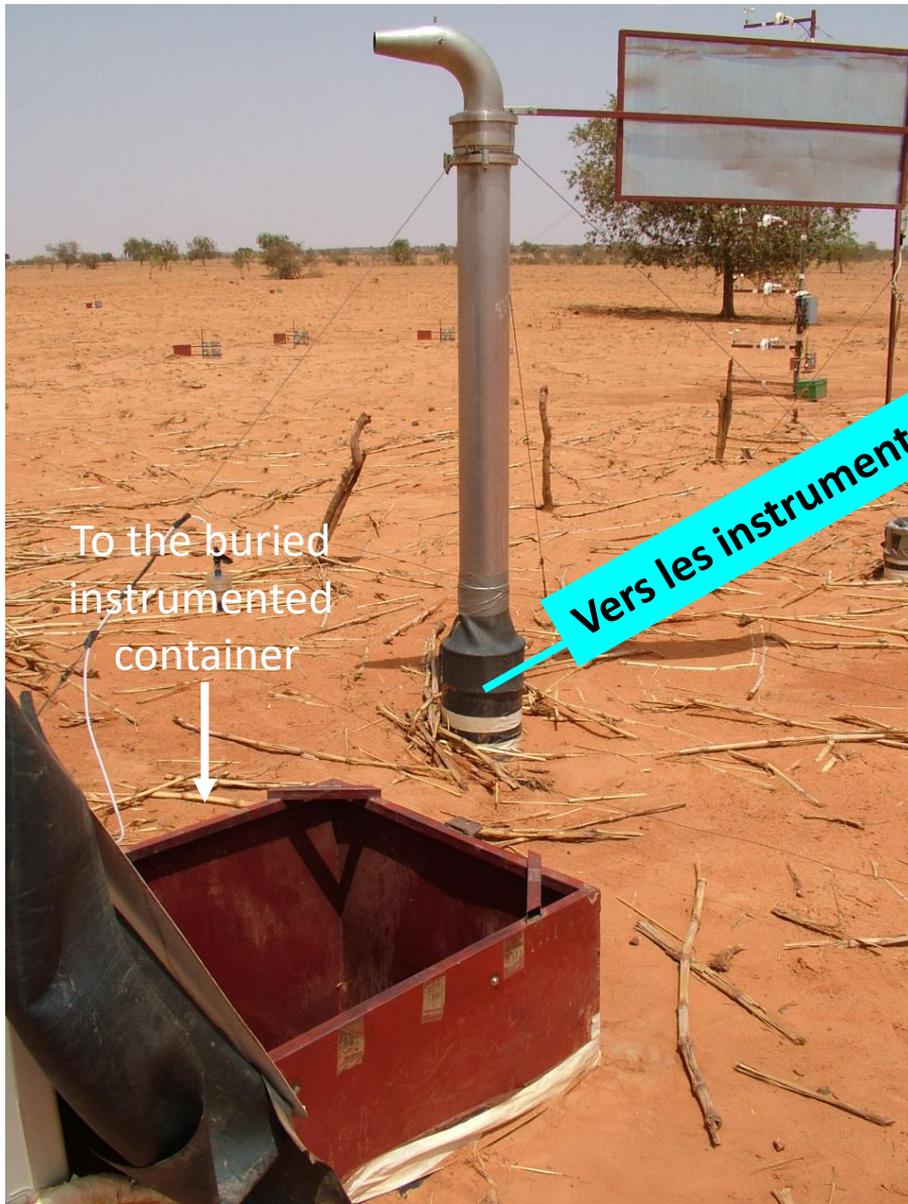
Veine avion



Veine aérosols Jungfraü



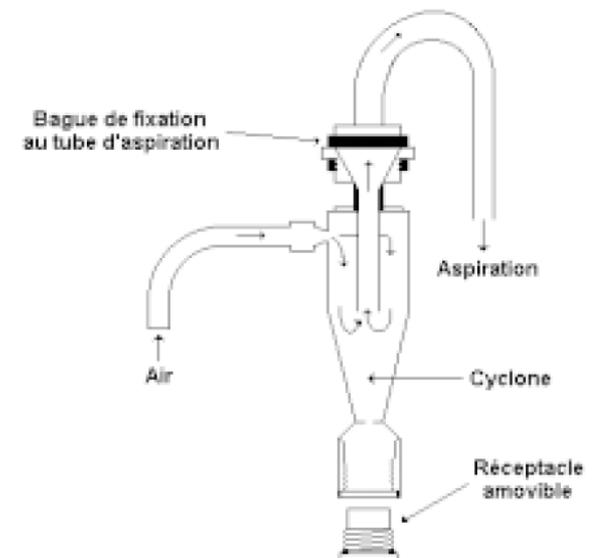
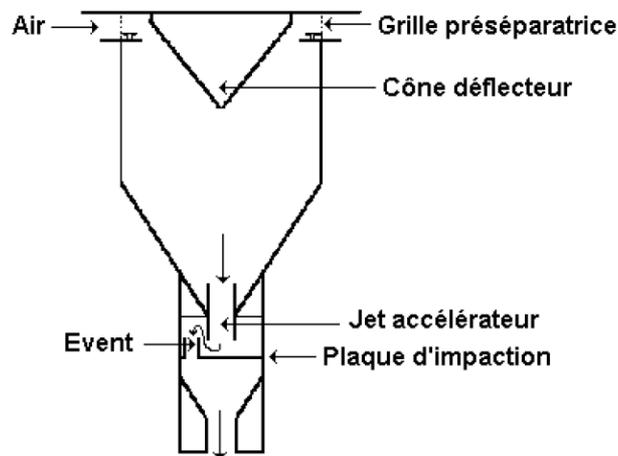
1. Méthodes discontinues ou continues: Prélèvement



1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Têtes de prélèvement (PM)

- ❑ Coupures à 1, 2.5 ou 10 μm → tête cyclonique
- **NF EN 12341 Juin 2014:** Air ambiant - Méthode normalisée de mesurage gravimétrique pour la détermination de la concentration massique MP10 ou MP2,5 de matière particulaire en suspension

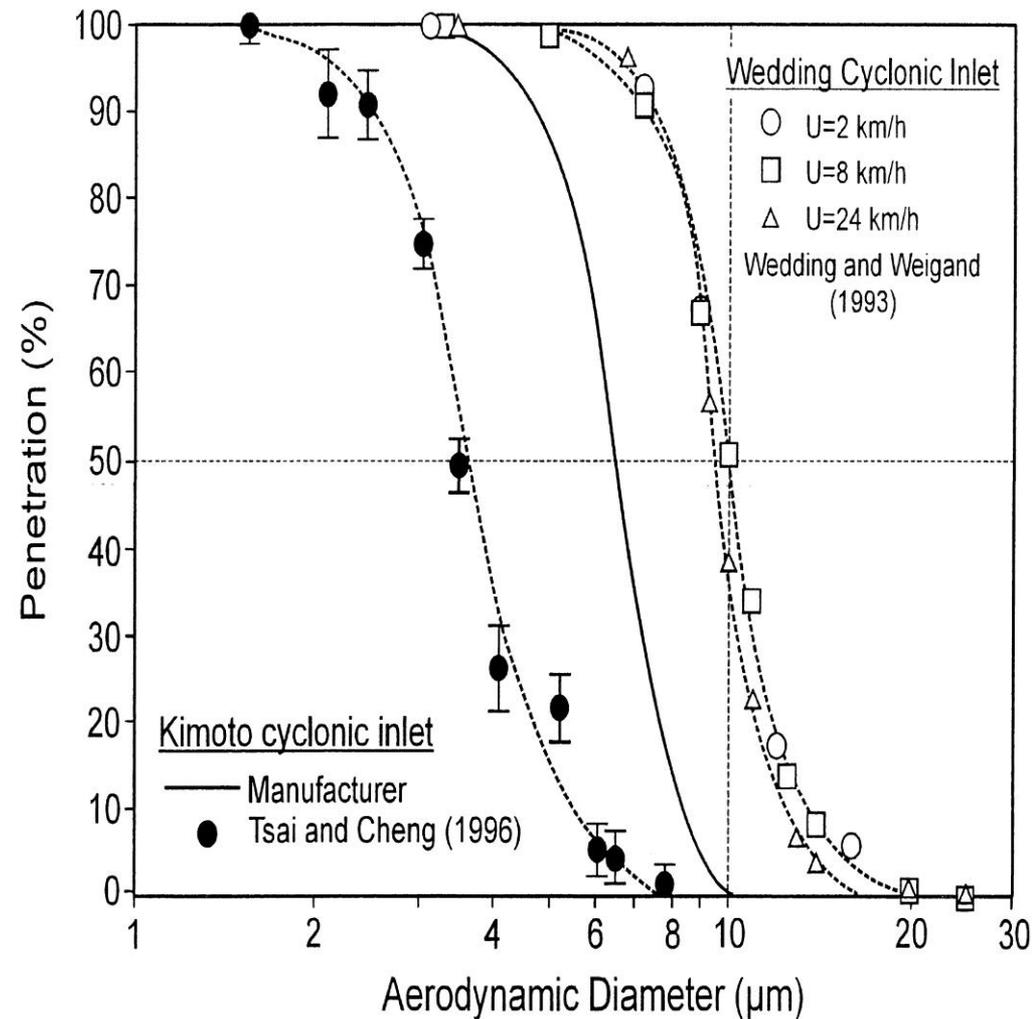


1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

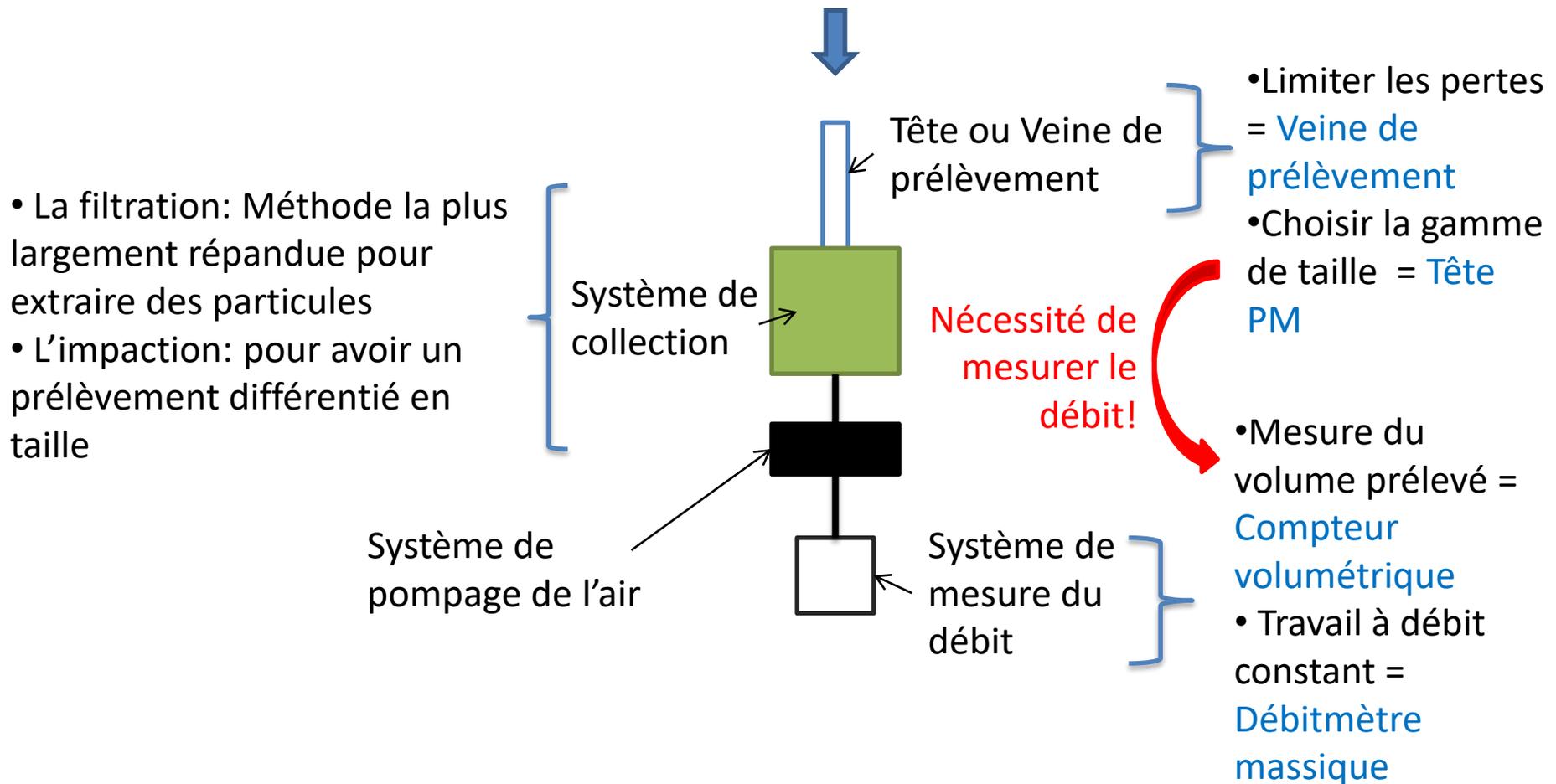
Têtes de prélèvement (PM)

□ Coupures à 1, 2.5 ou 10 μm

- Tête cyclonique
- Pas de coupure franche



1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

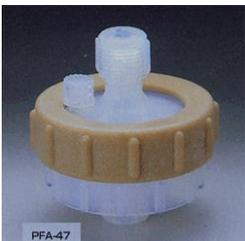


1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Prélèvement par filtration

C'est le moyen le plus simple. Les volume prélevés sont de l'ordre de quelques m³

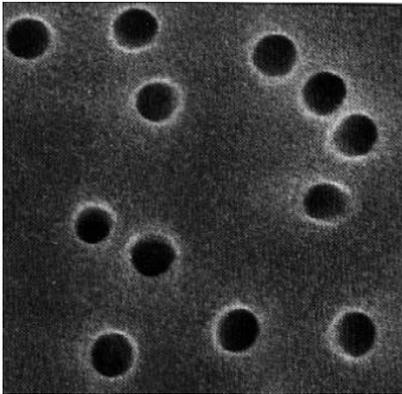
- Il existe un grand nombre de type de filtre et de support de filtration
- Les filtres doivent être choisis en fonction des analytes ciblés, de la méthode d'extraction, de la méthode d'analyse mais aussi les porte filtres



1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

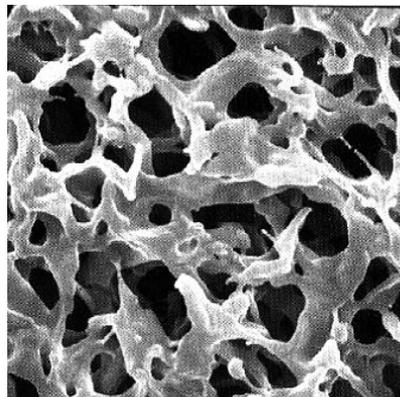
Membranes filtrantes

Membrane lisse

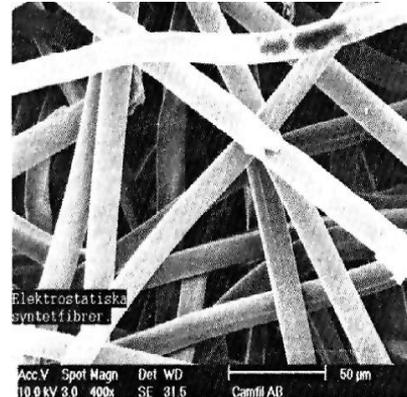


Film
Polycarbonate
ou Téflon

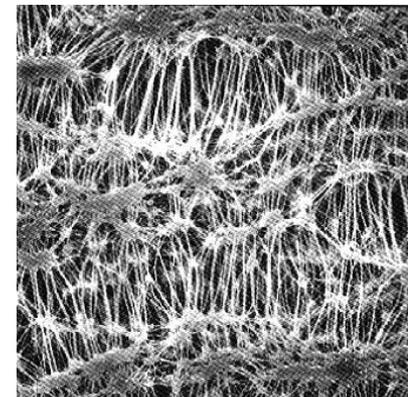
Filtres fibreux



Eponge
d'agrégats
carbono-fluorés

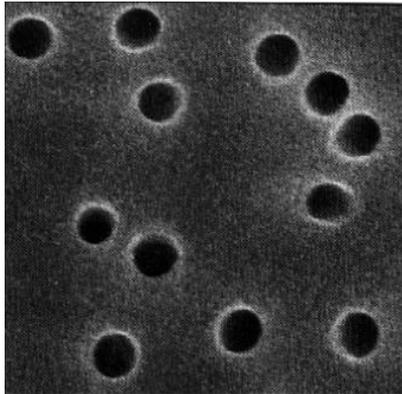


Structure
fibreuse
en Cellulose ou
fibre de verre



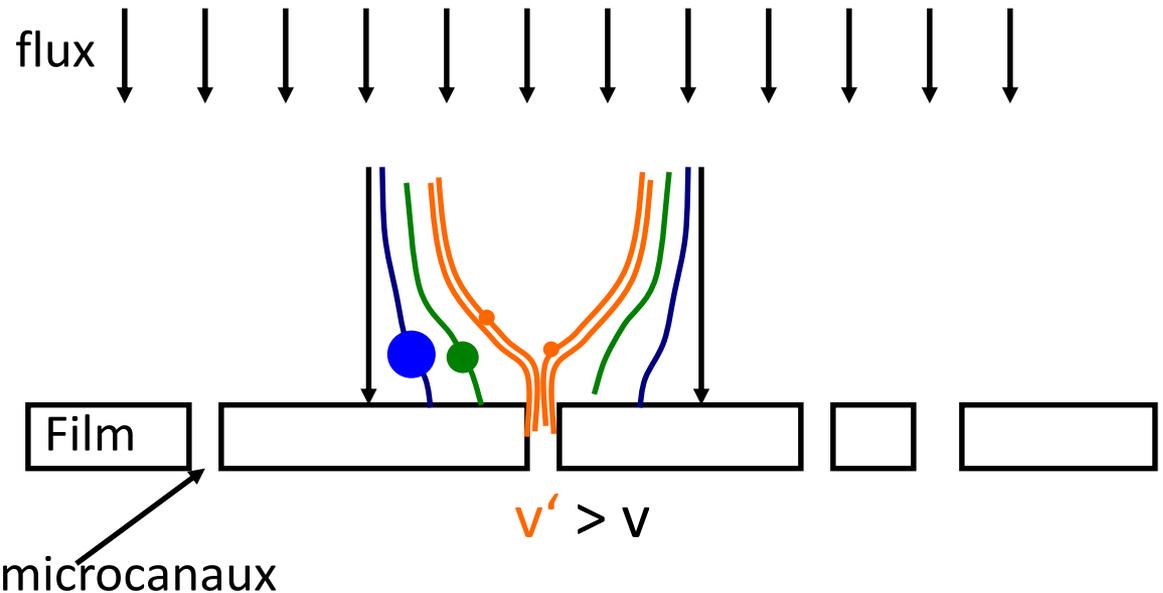
Structure
microfibrillaire
organique

1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement



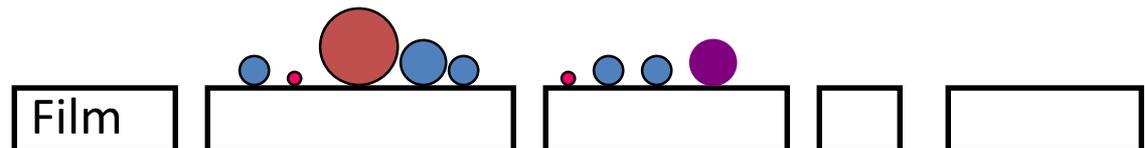
Film Polycarbonate
ou Téflon

Membranes filtrantes lisses (films)



→ IMPACTION INERTIELLE

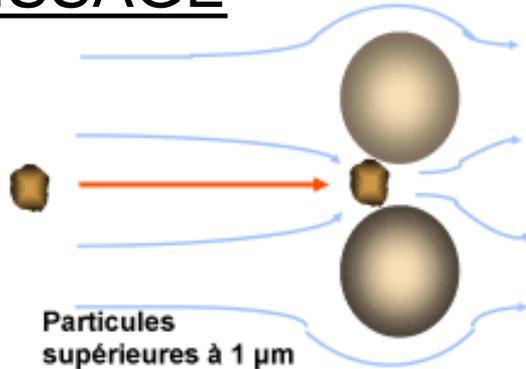
Répartition en surface des particules



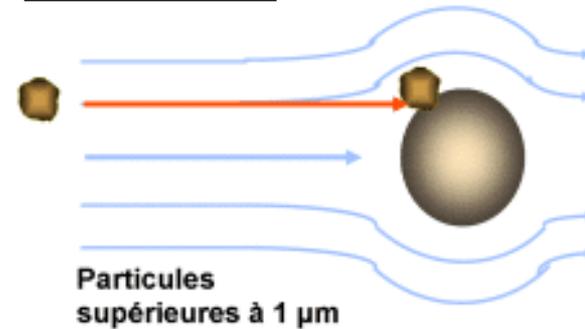
1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Membranes filtrantes fibreuses

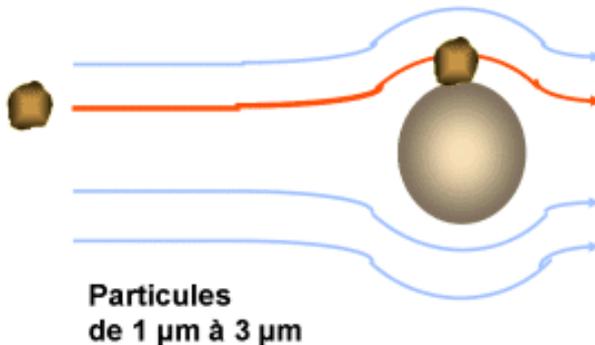
TAMISSAGE



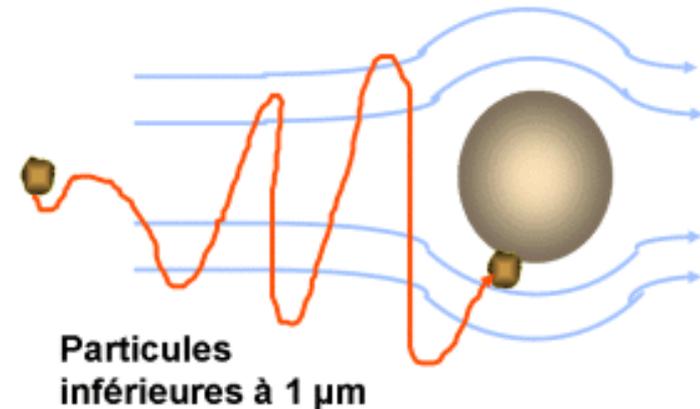
INERTIE



INTERCEPTION

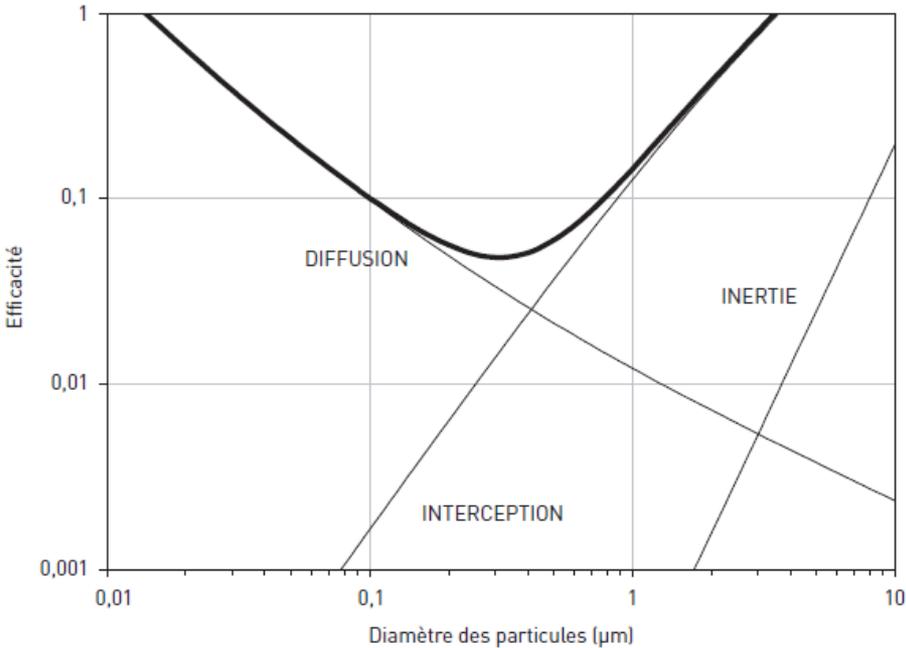


DIFFUSION

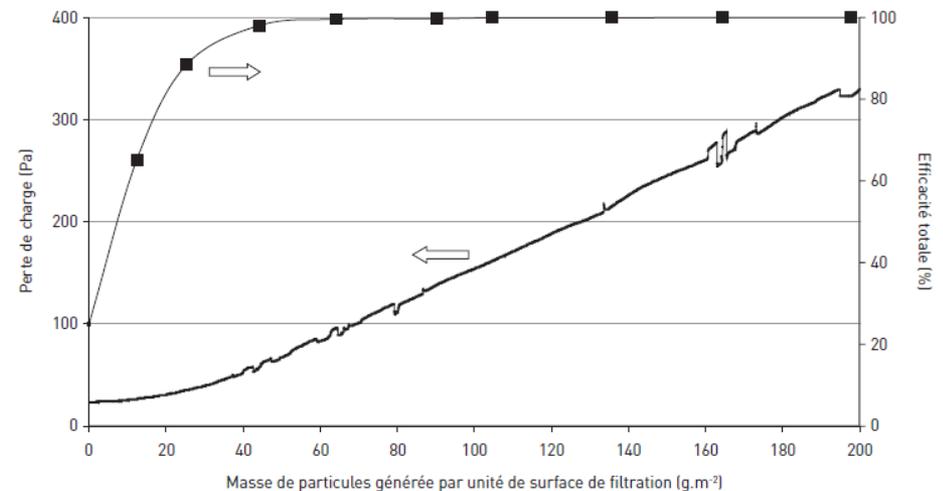


1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Membranes filtrantes fibreuses

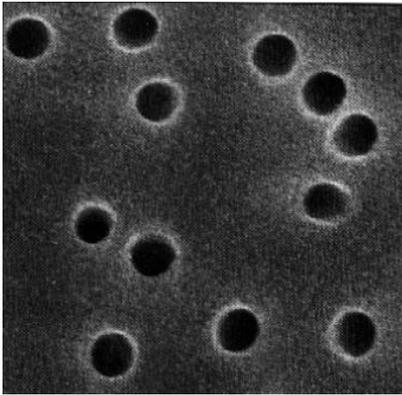


Lien entre charge particulaire et efficacité de collecte



1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

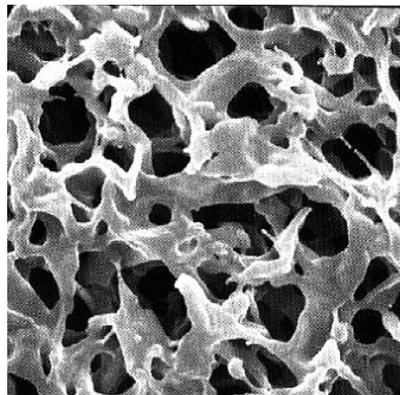
Membranes filtrantes



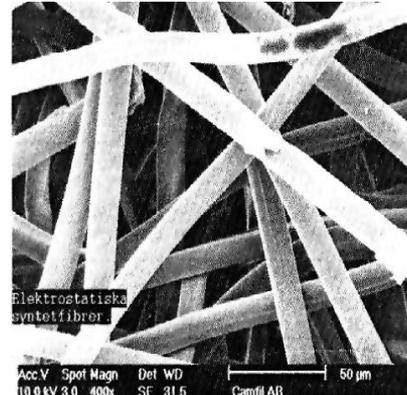
Film
Polycarbonate
ou Téflon



Efficacité
directement lié à
la porosité



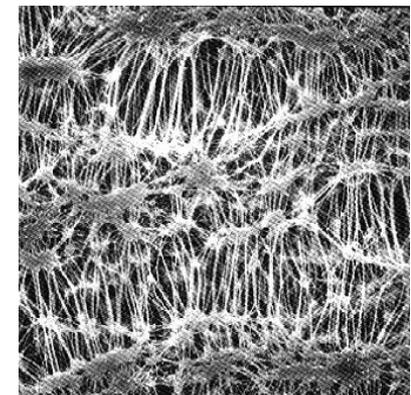
Eponge
d'agrégats
carbone-fluorés



Structure
fibreuse
en Cellulose ou
fibre de verre



Efficacité directement lié à densité des
fibres et à leur diamètre



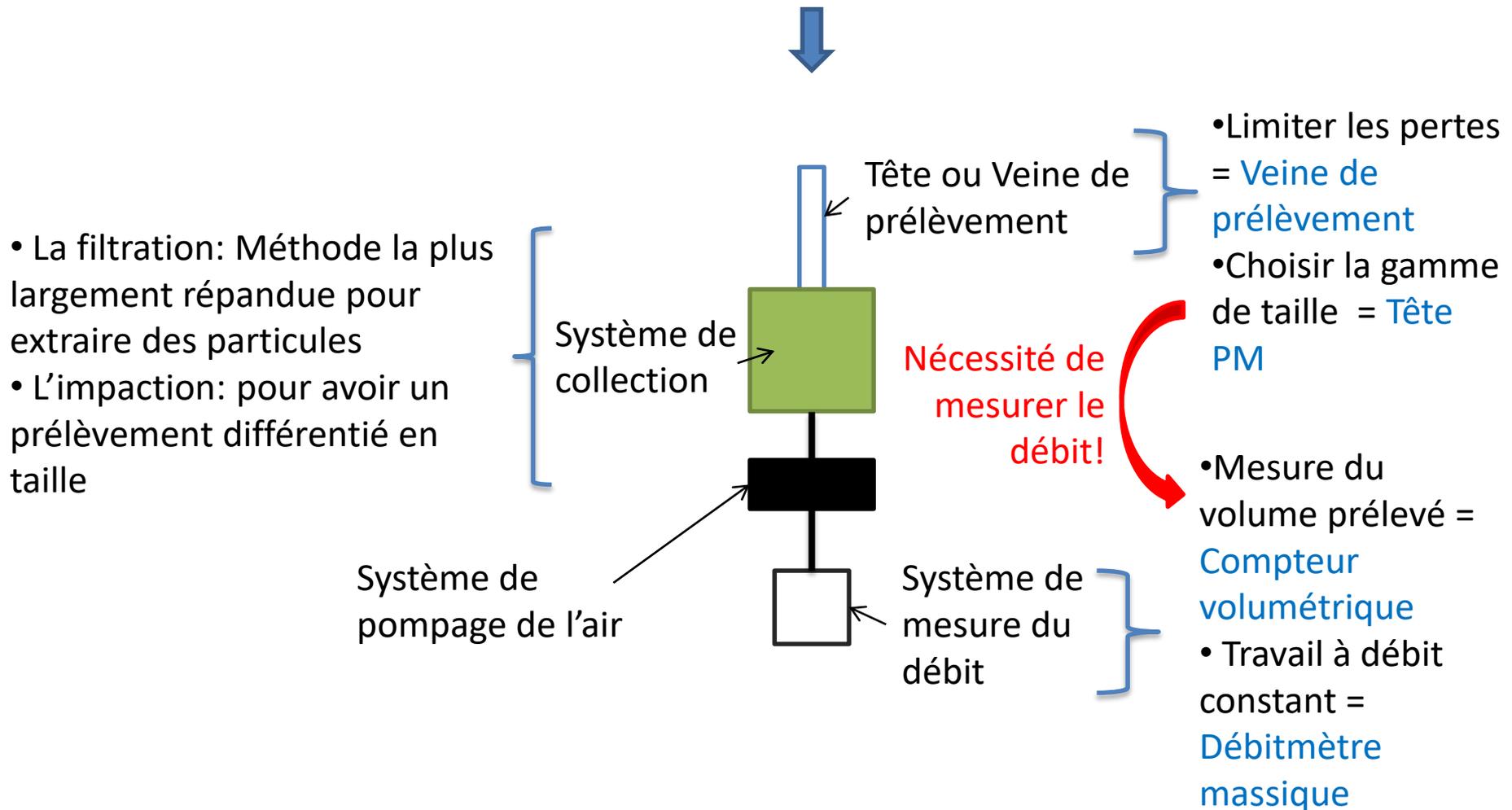
Structure
microfibreuse
organique

1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

⇒ Critères de choix du type de filtre:

1. Adapter au type d'analyse (Limiter les contaminations et les risques de réactivité)
 - Si analyse chimique organique → filtre non organique, par ex. Fibre de verre ou de quartz
 - Si analyse inorganique (métaux) → filtre organique par ex. Polycarbonate, cellulose...
2. Adapter à la méthode d'analyse
 - Si méthode analytique de surface → filtre film
 - Si méthode analytique globale → peu importe
3. En général, pré-traitements nécessaires avant analyses pour décontamination des filtres (lavage, carbonisation..)

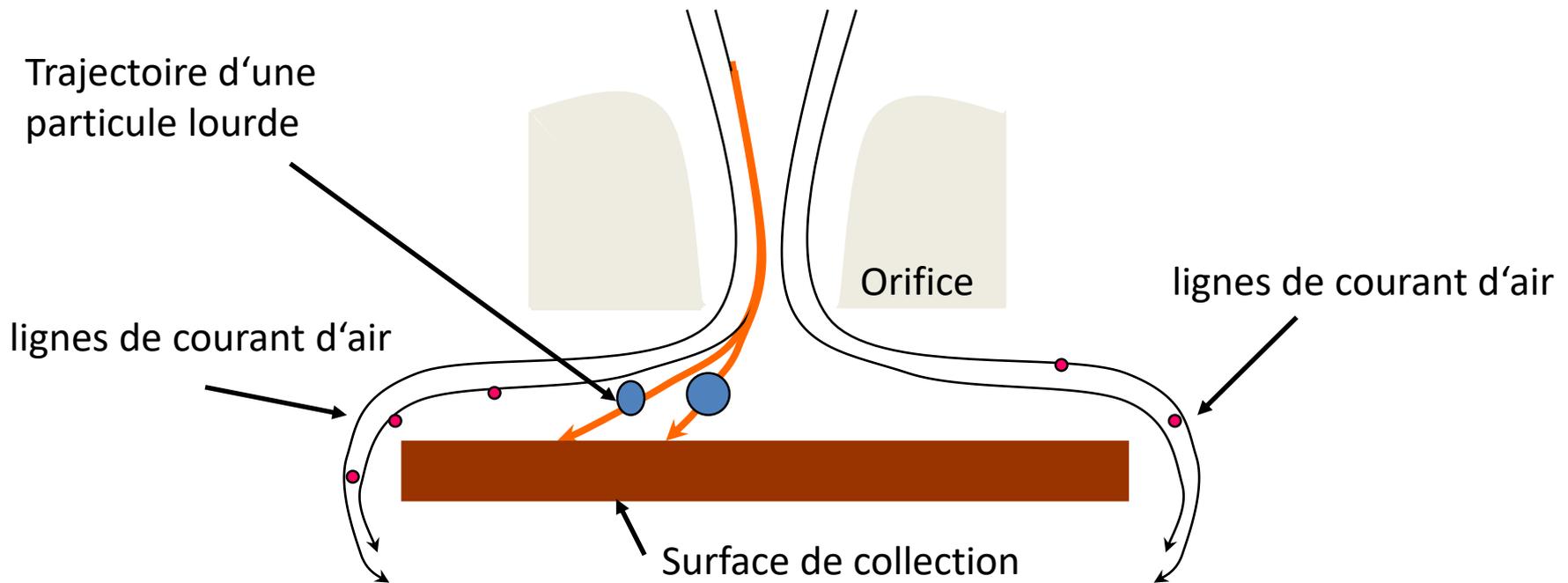
1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement



1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Impaction inertielle

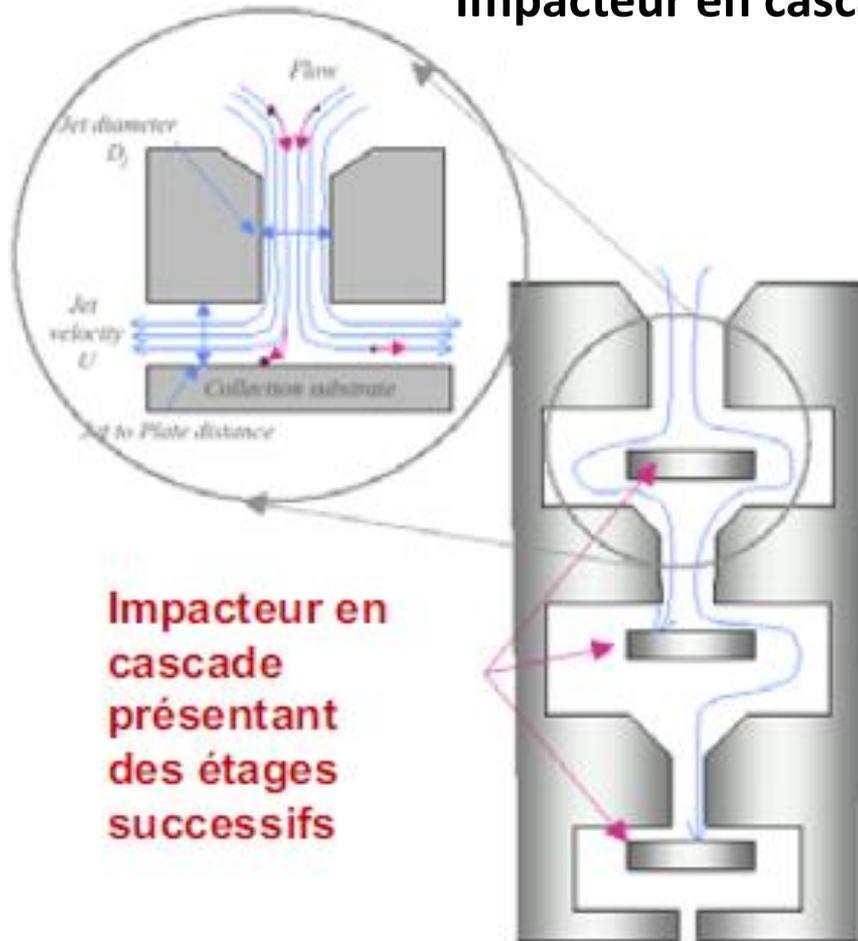
Utilisation des propriétés d'inertie pour extraire des particules d'un écoulement transportant un aérosol



Principe basé sur la quantité de mouvement ($m.v$) et donc de la masse de la particule

1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Impacteur en cascade: Prélèvement en fonction de la taille



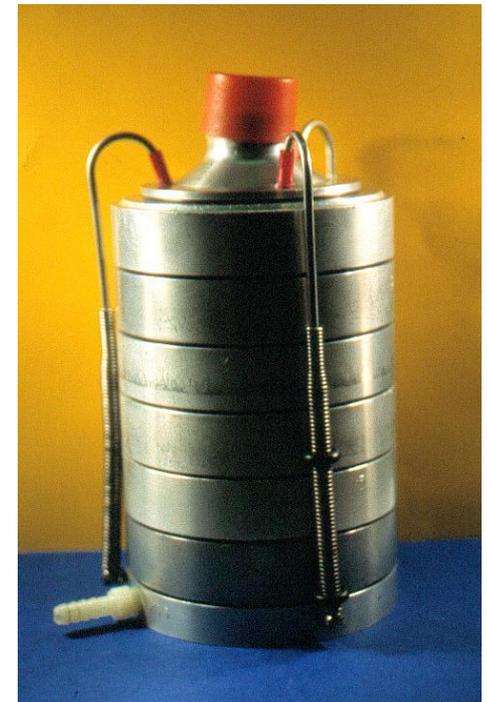
Impacteur en cascade présentant des étages successifs

Les particules de grande inertie impactent sur les premiers plateaux alors que les plus petites suivent l'écoulement

Stage 1: $>5 \mu\text{m}$

Stage 2: $>1 \mu\text{m}$

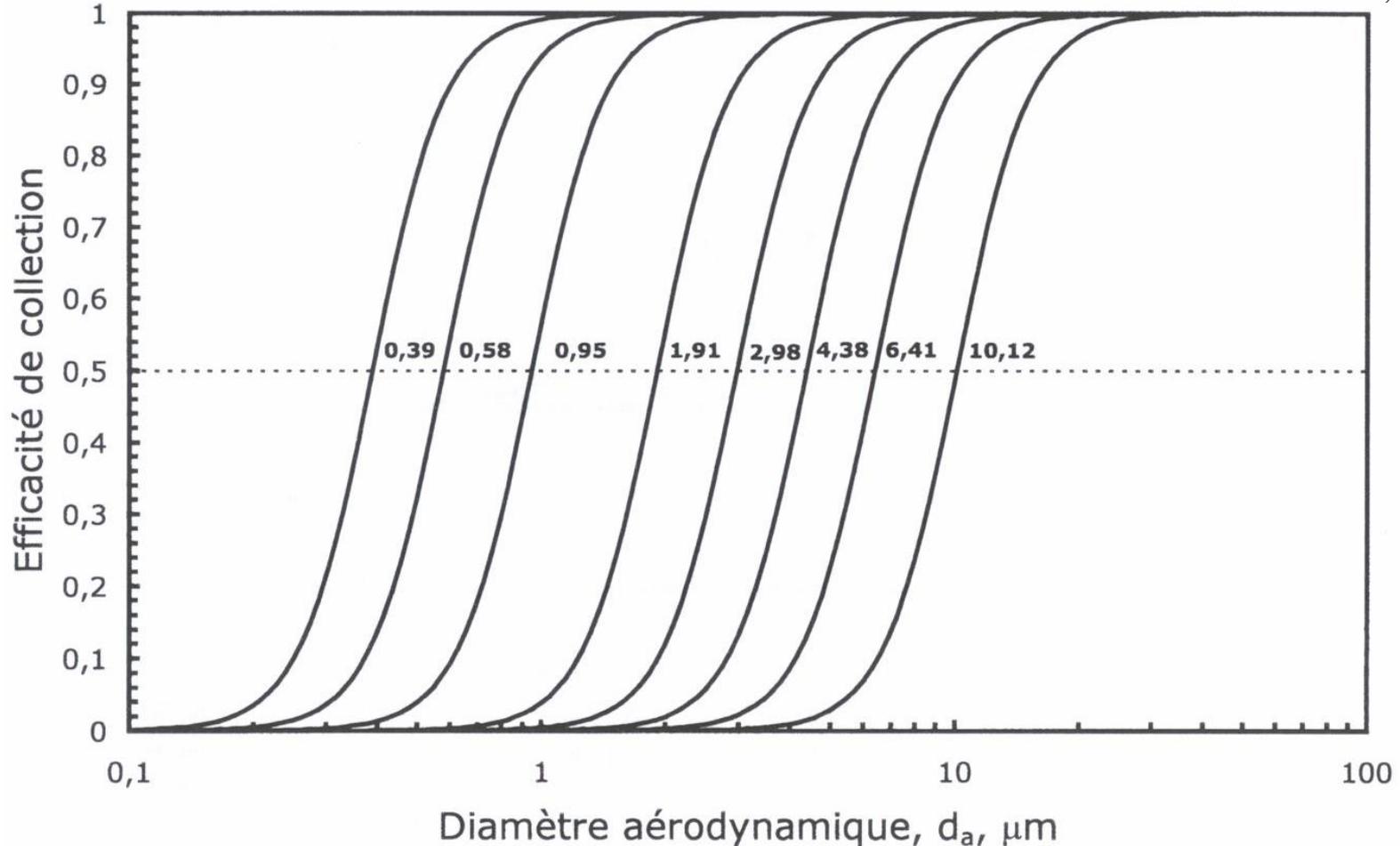
Stage 3: $>0.5 \mu\text{m}$



1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Impacteur en cascade: Prélèvement en fonction de la taille

Source : A Renoux / D Boulaud, Les aérosols



⇒ les pertes sur les parois, les rebonds, le réentraînement

1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

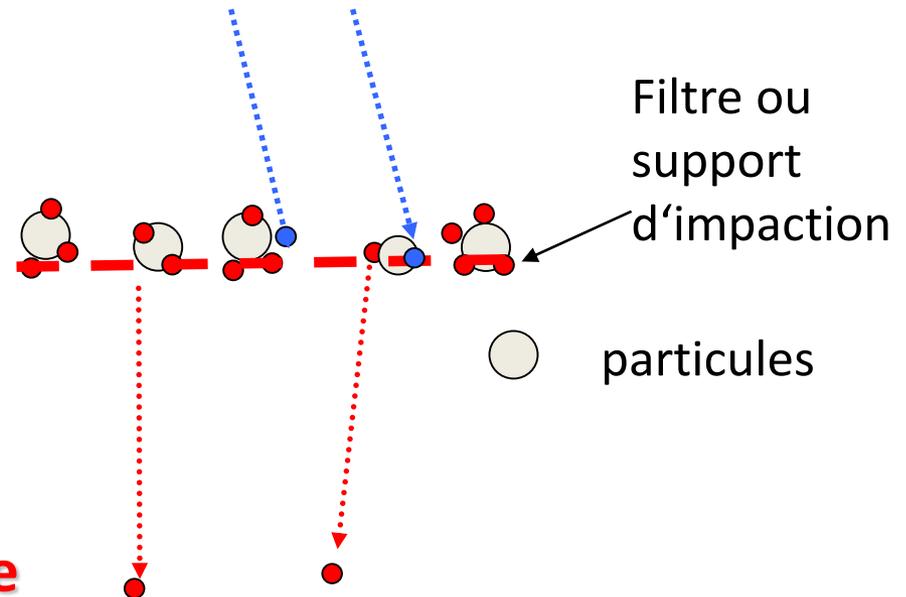
Problème: Cas des espèces semi-volatiles (HAP, sels minéraux, COSV)

Les composés semi-volatiles, repartis entre phase gaz et particules, peuvent créer deux type d'artefacts expérimentaux:

1. Artefact d'adsorption des
composés gazeux

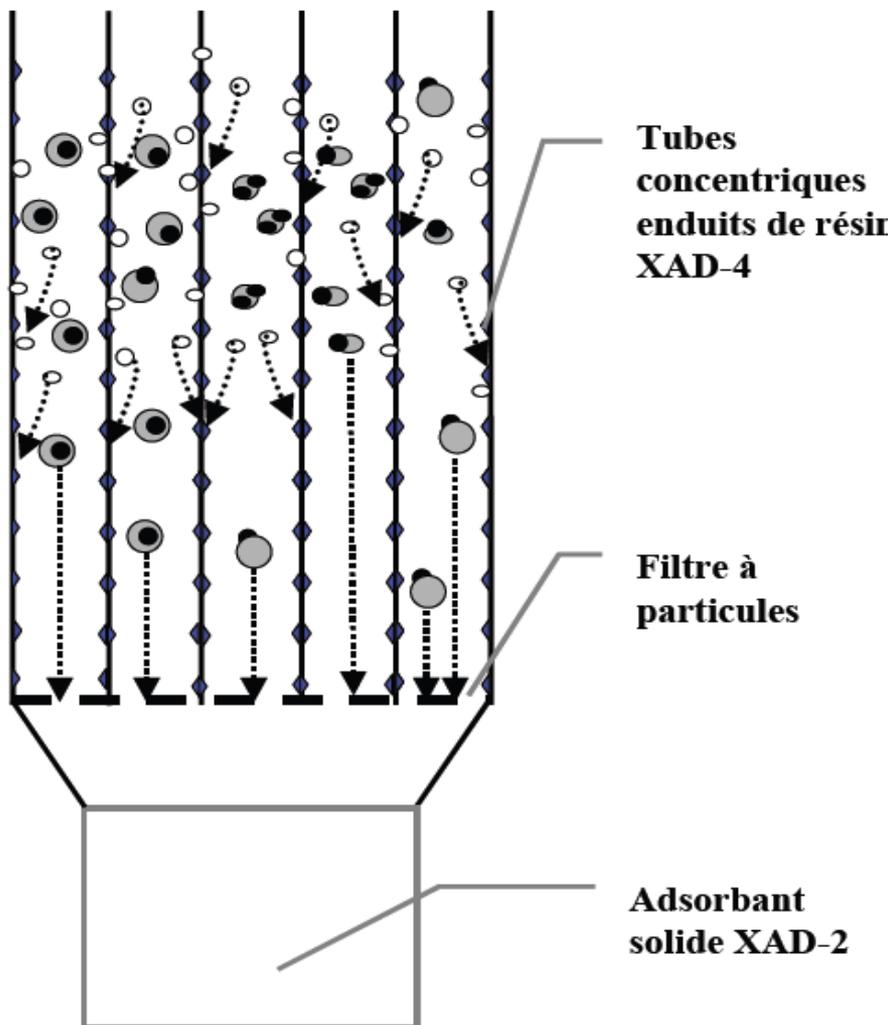
→ Utilisation de tubes
denuder

2. Artefact de désorption
de composés particulaires
→ Contrôle de la température
ou adsorbant après filtre

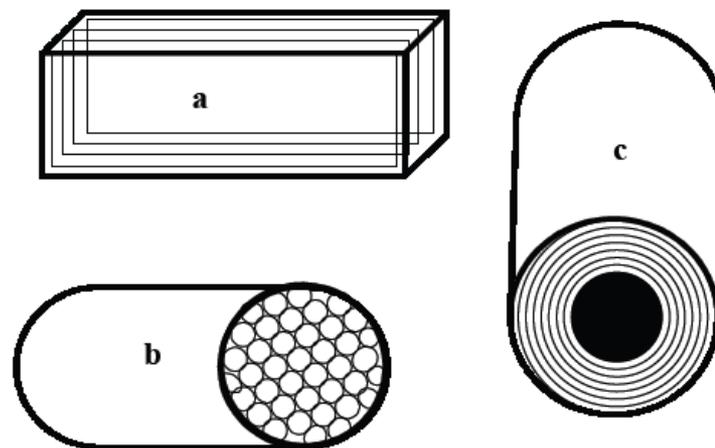


1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Problème: Cas des espèces semi-volatiles (HAP, sels minéraux, COSV)



TUBES DENUDER: pour piéger les espèces gazeuses avant que l'air traverse le filtre



- Présentent aussi l'avantage de prélever les espèces gazeuses pour analyse si besoin
- Peuvent aussi limiter la condensation d'eau en milieu humide

1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Problème: Cas des espèces semi-volatiles (HAP, sels minéraux, COSV)

Adsorbant utilisé pour les denuders à COV ou après le filtre

PORAPACK, CHROMOSORB

CARBOTRAP

XAD-2, XAD-4, PUF

TENAX TA

VVOC
0-50 ... 100

VOC
50-260

SVOC
240-400

POM
> 380

**Point
d'ébullition**

Charbon actif

Adsorbants inorganiques

Choix de l'adsorbant en fonction de la volatilité des composés:

VVOC : composés organiques très volatiles ; VOC : composés organiques volatiles ;

SVOC : composés organiques semivolatiles ; POM : matière organique particulaire

1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

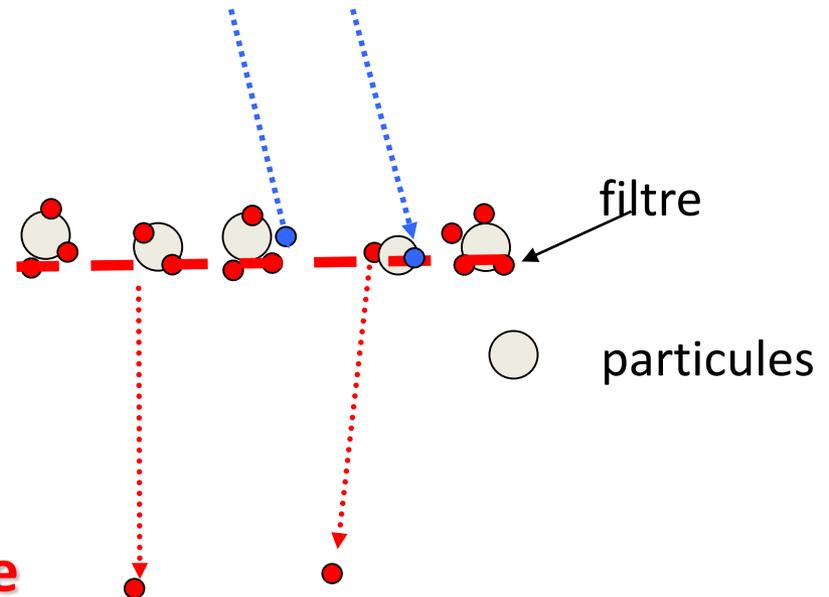
Problème: Cas des espèces semi-volatiles (HAP, sels minéraux, COSV)

Les composés sémi-volatiles, repartis entre phase gaz et particules, peuvent créer deux type d'artefacts expérimentaux:

1. Artefact d'adsorption des
composés gazeux

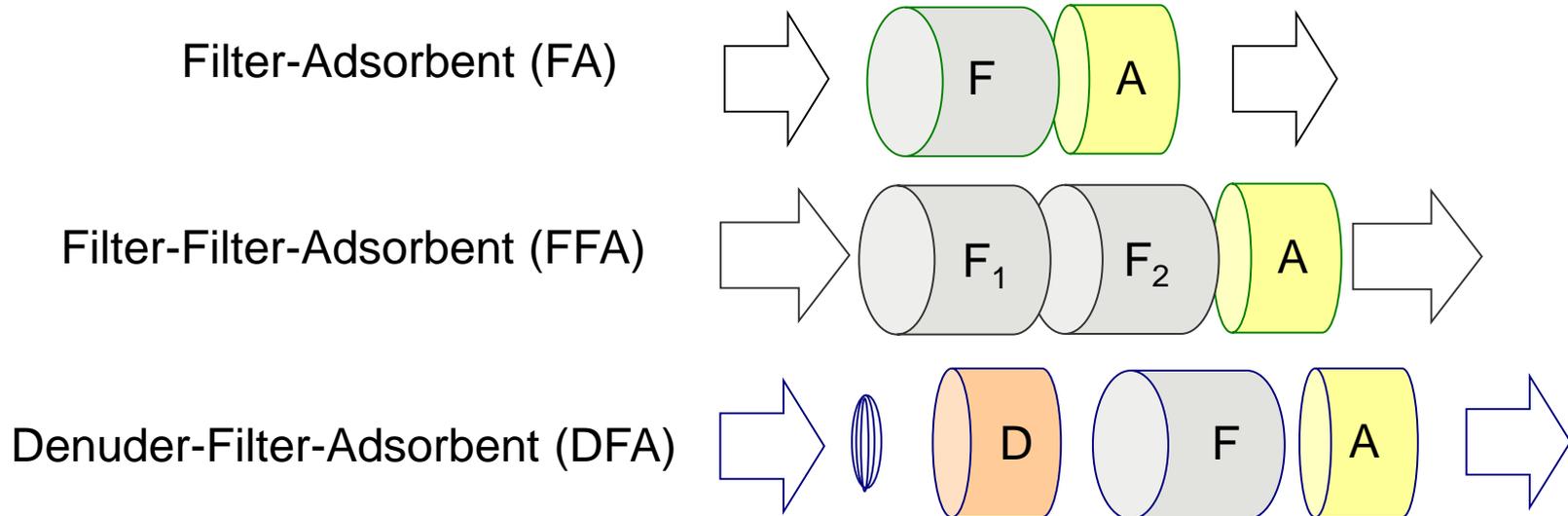
→ Utilisation de tubes
denuder

2. Artefact de désorption
de composés particulaires
→ Contrôle de la température
ou adsorbant après filtre



1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Les combinaisons



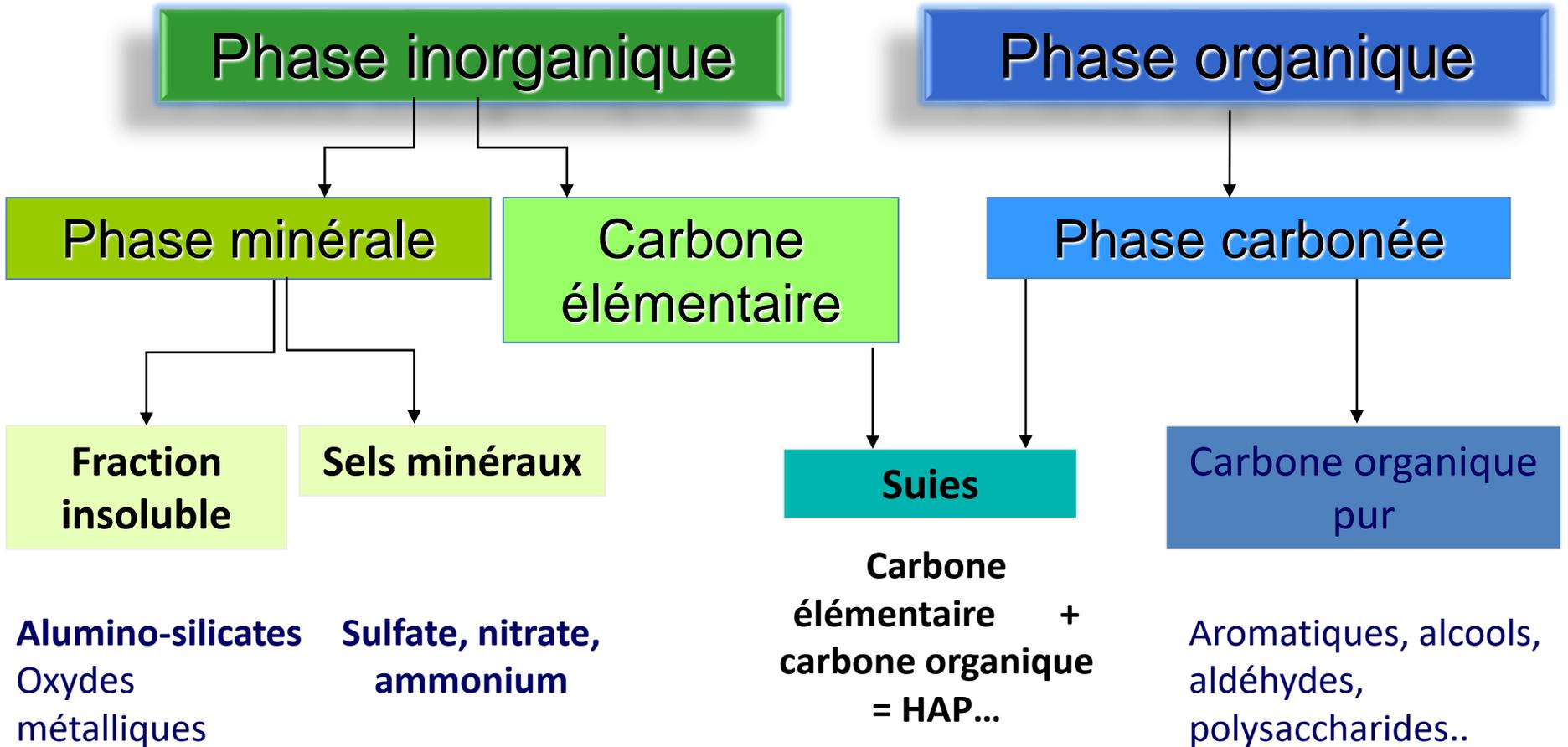
1.1. Méthodes discontinues: Prélèvement

Stockage des supports de filtration ou d'impaction en vue d'une analyse chimique

- Conditionner l'échantillon avec précaution = limiter les pertes
 - Exemple: Eviter les secousses ou les chocs pour les films polycarbonates car l'aérosol prélevé est assez mobile
- Préserver les particules dans leur état initial
 - Exemple pour l'analyse des AOS :
 - boîte étanche
 - au froid (4°C)
 - sans lumière (risque de photodégradation UV)

2. Composition chimique des aérosols

Pour l'analyse chimique des aérosols, on distingue:



2.1. Techniques d'analyse chimique inorganique

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

- Analyses minéralogiques:
 - Diffraction de rayons X
- Analyses élémentaires
 - En phase solide, non destructive :
 - Spectrométrie de Fluorescence de rayons X (SFX ou XRF)
 - PIXE (Particle-induced X-ray Emission)
 - Après mise en solution, destructive :
 - Spectrométrie atomique: absorption (SAA) ou émission (ICP-AES)
 - Spectrométrie de masse (ICP-MS)

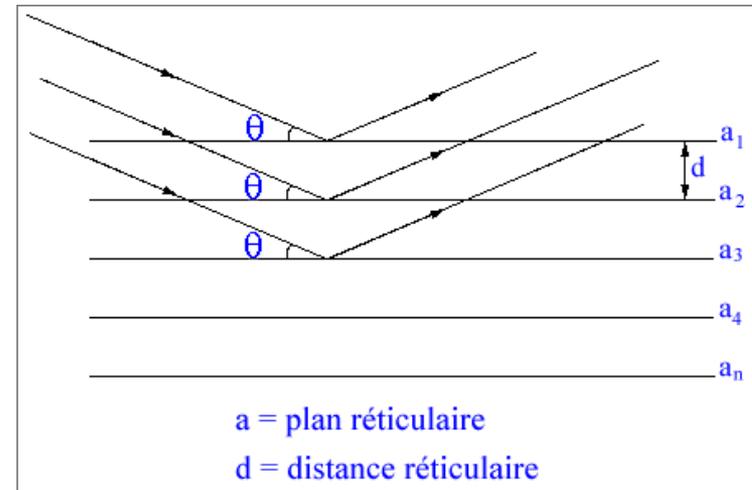
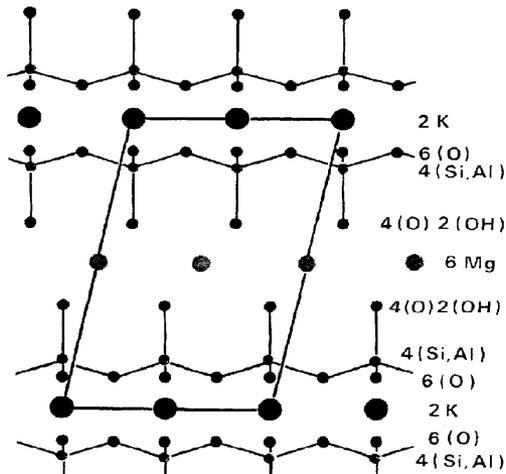
2.2. Techniques d'analyse chimique inorganique

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

Diffraction de rayons X:

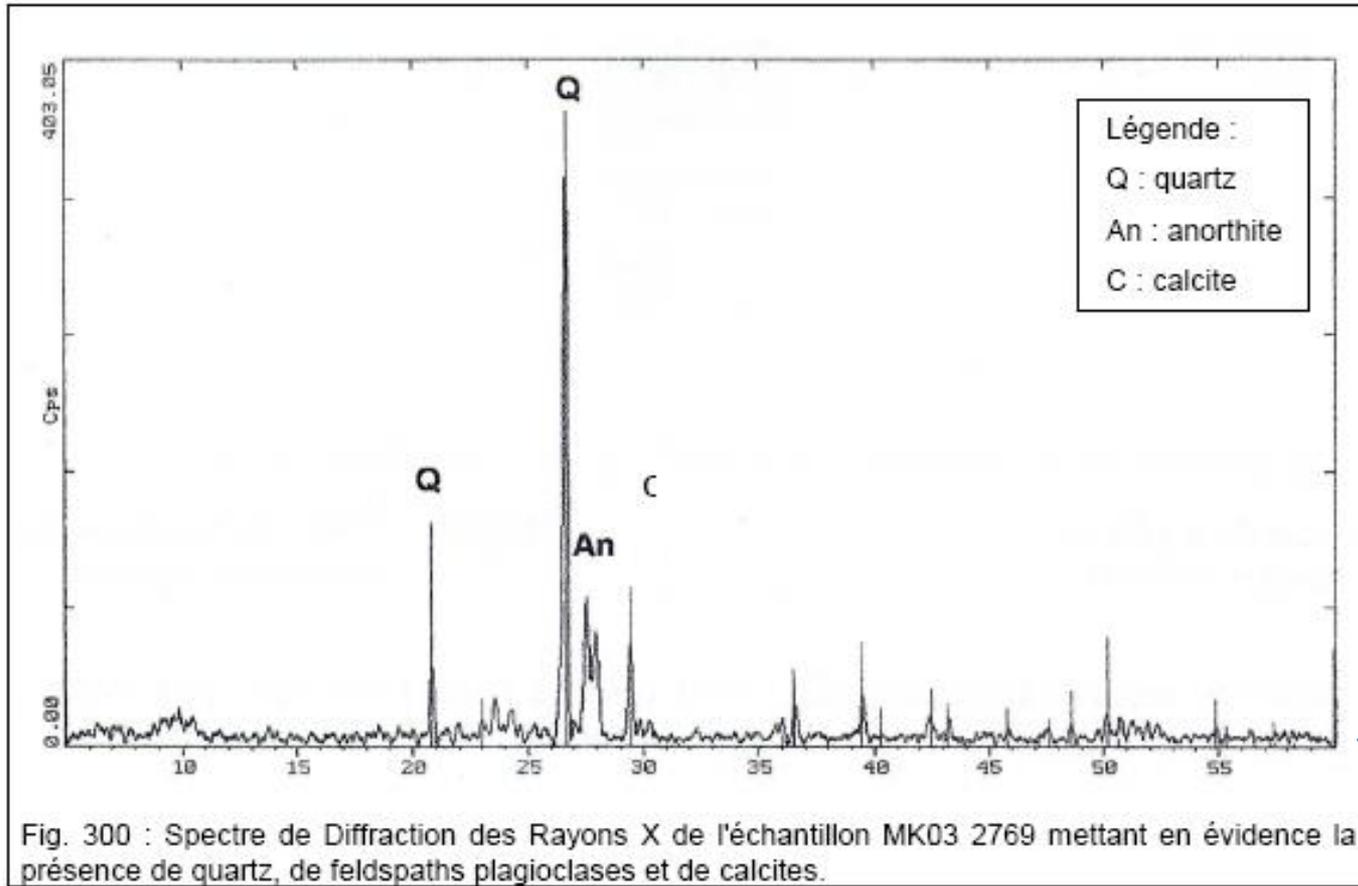
$$\sin \theta = \lambda / 2d$$

- λ : longueur d'onde du faisceau d de rayons X,
- d : distance de deux plans réticulaires,
- θ : angle d'incidence des rayons X.



2.2. Techniques d'analyse chimique inorganique

1. Analyse de la phase inorganique insoluble



2.2. Techniques d'analyse chimique off-line

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

- Analyses minéralogiques:
 - Diffraction de rayons X
 - ➔ ISO 16258-1 et 2:2015 Air des lieux de travail - Fraction alvéolaire de la silice cristalline par diffraction de rayons X
 - ISO 22262-3:2016, Qualité de l'air - Dosage quantitatif de l'amiante par la méthode de diffraction des rayons X
- Analyses élémentaires
 - En phase solide, non destructive
 - Des photons: Spectrométrie de Fluorescence de rayons X (SFX ou XRF)
 - Un bombardement particulaire: PIXE (Particle-induced X-ray Emission)
 - Après mise en solution, destructive:
 - Spectrométrie atomique: absorption (SAA) ou émission (ICP-AES)
 - Spectrométrie de masse (ICP-MS)

2.2. Techniques d'analyse chimique inorganique

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

- Analyses minéralogiques:
 - Diffraction de rayons X
- Analyses élémentaires
 - En phase solide, non destructive = Induction de l'émission d'un spectre énergétique caractéristique de l'élément présent par un apport d'énergie via:
 - Des photons: Spectrométrie de Fluorescence de rayons X (SFX ou XRF)
 - Un bombardement particulaire: PIXE(Particle-induced X-ray Emission)
 - Après mise en solution, destructive:
 - Spectrométrie atomique: absorption (SAA) ou émission (ICP-AES)
 - Spectrométrie de masse (ICP-MS)

2.2. Techniques d'analyse chimique off-line

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

- Analyses minéralogiques:
 - Diffraction de rayons X
- Analyses élémentaires
 - En phase solide, non destructive
 - Des photons: Spectrométrie de fluorescence X
 - Un bombardement particulaire: PIXE(Particle-induced X-ray Emission)
 - Après mise en solution par minéralisation (digestion en milieu acide et/ou oxydant) puis analyse par:
 - Spectrométrie atomique: absorption (SAA) ou émission (ICP-AES)
 - Spectrométrie de masse (ICP-MS)

2.2. Techniques d'analyse chimique off-line

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

Mise en solution: Minéralisation

Par voie sèche

▶ Protocole

▶ Calcination (*Ashing*) en plusieurs étapes:

1. Séchage (103-105°C): pour ôter l'eau
2. Pesée du résidu à sec
3. Chauffage pour atteindre 450-500°C sur quelques heures

→ Récupération de cendres (Éléments minéraux sous forme de carbonates ou d'oxydes)

▶ Mise en solution des cendres par dissolution dans acide nitrique ou chlorhydrique

▶ Points critiques:

- ▶ Destruction complète de la matière organique mais perte par volatilisation (Hg, As, Se, P)

2.2. Techniques d'analyse chimique off-line

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

Mise en solution: Minéralisation

Par voie humide

▶ Protocole

▶ Oxydation/digestion de l'échantillon

1. Séchage (103-105°C): pour ôter l'eau
2. Pesée du résidu à sec
3. Mise en contact échantillon/réactifs + chauffage
4. Evaporation des réactifs
5. Reprise dans solvant adapté pour l'analyse

→ Multitude de modes opératoires (types de réactifs, succession ou mélange des réactifs, température de chauffage, temps de contact..)

▶ Problème: La minéralisation est difficilement complète!

2.2. Techniques d'analyse chimique off-line

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

Mise en solution: Minéralisation

Par voie humide

▶ Les principaux réactifs:

▶ Pour la minéralisation:

- ▶ HClO_4 , H_2O_2 : oxydants
- ▶ H_2SO_4 / HNO_3 : acides qui accentuent l'effet des oxydants

▶ Pour la mise en solution de la matrice minéralisée:

- ▶ HF: permet la destruction des matrices alumino-silicatées
- ▶ Eau régale (Aqua regia: 3 HCl/ 1 HNO₃): méthode normalisée



▶ Les principaux contenants:

- ▶ Borosilicates, quartz ne peuvent être utilisés avec HF
- ▶ PTFE peut être utilisé pour des acides à bas points d'ébullition car il fond si $t^\circ > 250^\circ\text{C}$
- ▶ Téflon ne peut être utilisé avec H_2SO_4 , car il le corrode et fond avant son point d'ébullition

2.2. Techniques d'analyse chimique off-line

1. Analyse de la phase inorganique insoluble

- Analyses minéralogiques:
 - Diffraction de rayons X
- Analyses élémentaires
 - En phase solide, non destructive
 - Après mise en solution puis analyse par:
 - Spectrométrie atomique: absorption (SAA) ou émission (ICP-AES)
 - Spectrométrie de masse (ICP-MS)



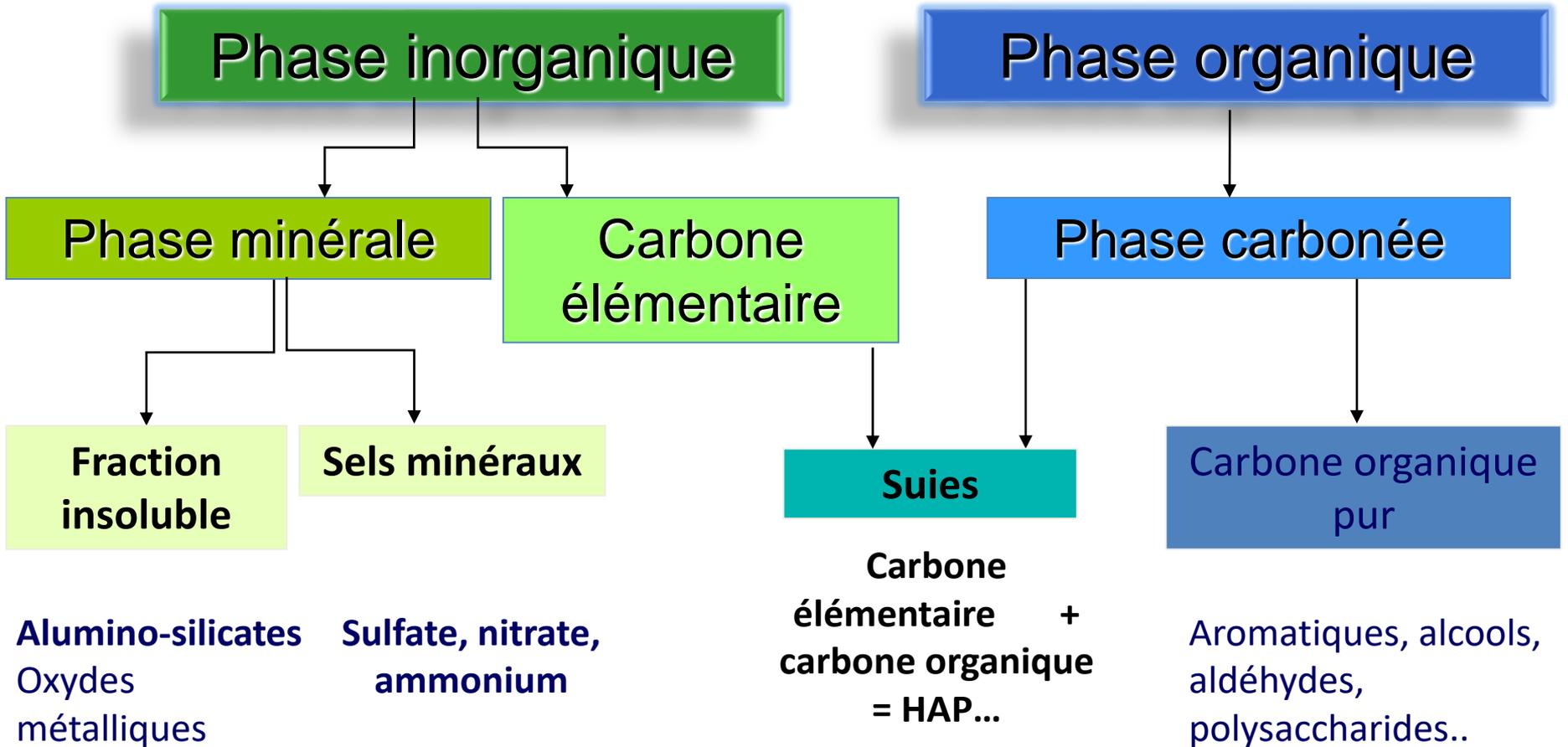
ISO 9855:1993 - Dosage du plomb dans les particules d'aérosol collectées sur des filtres
- Méthode par spectrométrie d'absorption atomique

ISO 11174:1996 - Dosage du cadmium particulaire et des composés particuliers du cadmium - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique

ISO 15202-3:2004 : -Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif

2. Composition chimique des aérosols

Pour l'analyse chimique des aérosols, on distingue:

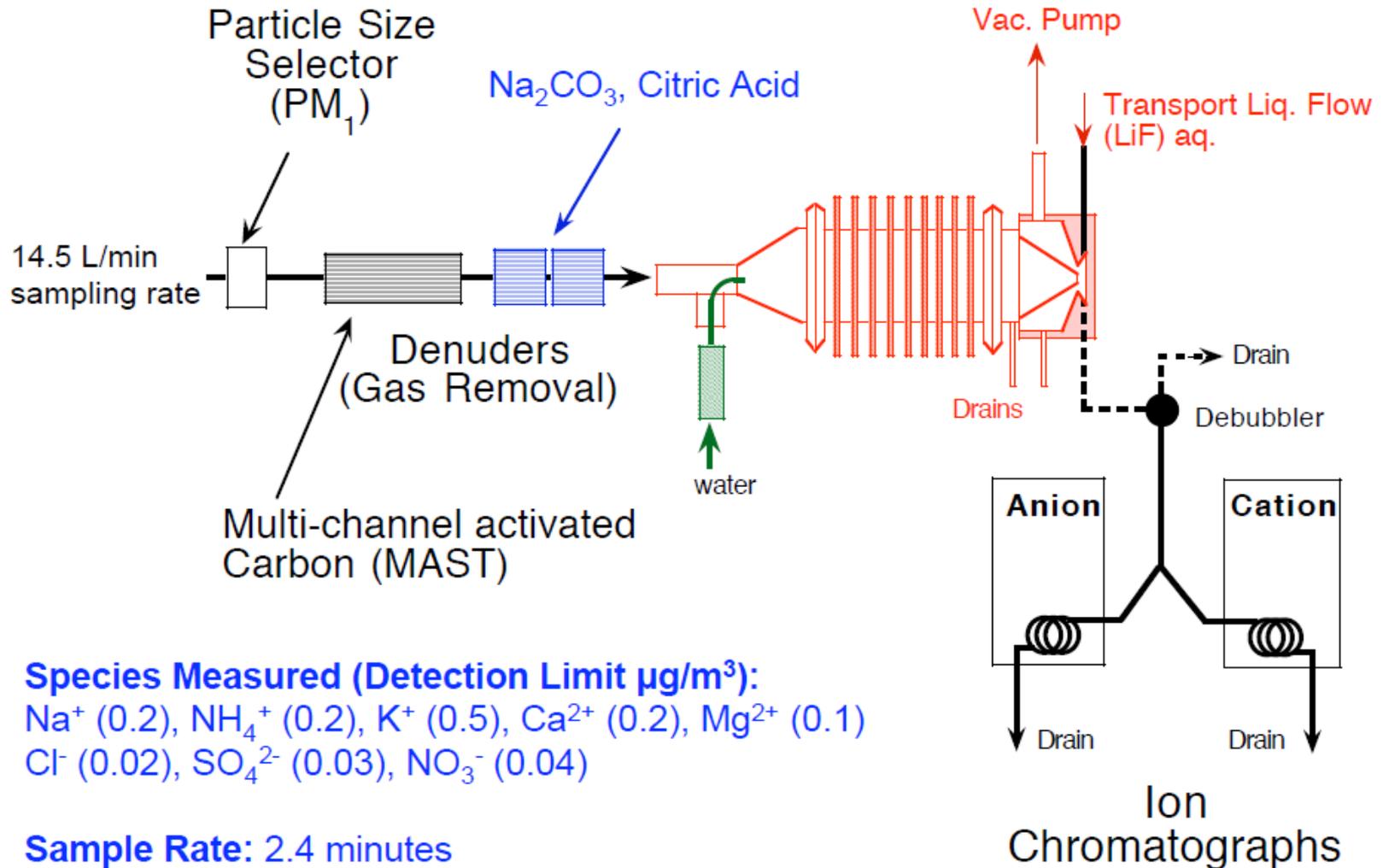


2.2. Techniques d'analyse chimique inorganique

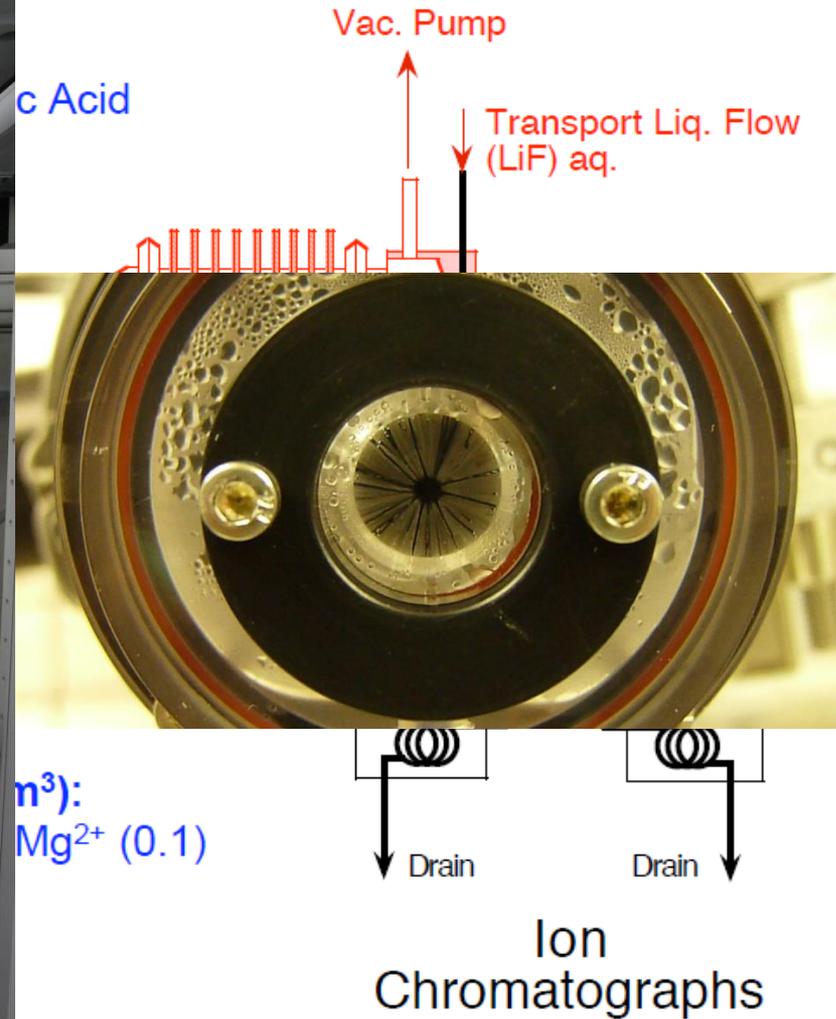
Cas des sels minéraux : aérosols marins et secondaires (sulfate, nitrate, ammonium, chlorure, cations: Na, K...)

- Analyses basées sur le caractère soluble des sels minéraux:
 - Analyse « off-line »: Prélèvement sur filtre puis analyse en Chromatographie ionique, résolution de l'ordre de l'heure
 - Analyse « on-line »:
 - Méthode par vapeur d'eau = PILS-IC, résolution 1/2 heure
- Analyse directe « on-line »
 - Méthode par volatilisation flash = APSM Rupprecht and Patashnick 8400, résolution 10 minutes

Methode PILS-IC (Particles into liquid Sampler)



Methode PILS-IC (Particles into liquid Sampler)



2.2. Techniques d'analyse chimique inorganique

Cas des sels minéraux : aérosols marins et secondaires (sulfate, nitrate, ammonium, chlorure, cations: Na, K...)

- Analyses basée sur le caractère soluble des sels minéraux:
 - Analyse « off-line »: Prélèvement sur filtre puis analyse en Chromatographie ionique, résolution de l'ordre de l'heure
 - Analyse « on-line »:
 - Méthode par vapeur d'eau = PILS-IC, résolution 1/2 heure
- Analyse directe « on-line »
 - Méthode par volatilisation flash = APSM Rupprecht and Patashnick 8400, résolution 10 minutes

APSM: Ambient Particulate Sulfate Monitor

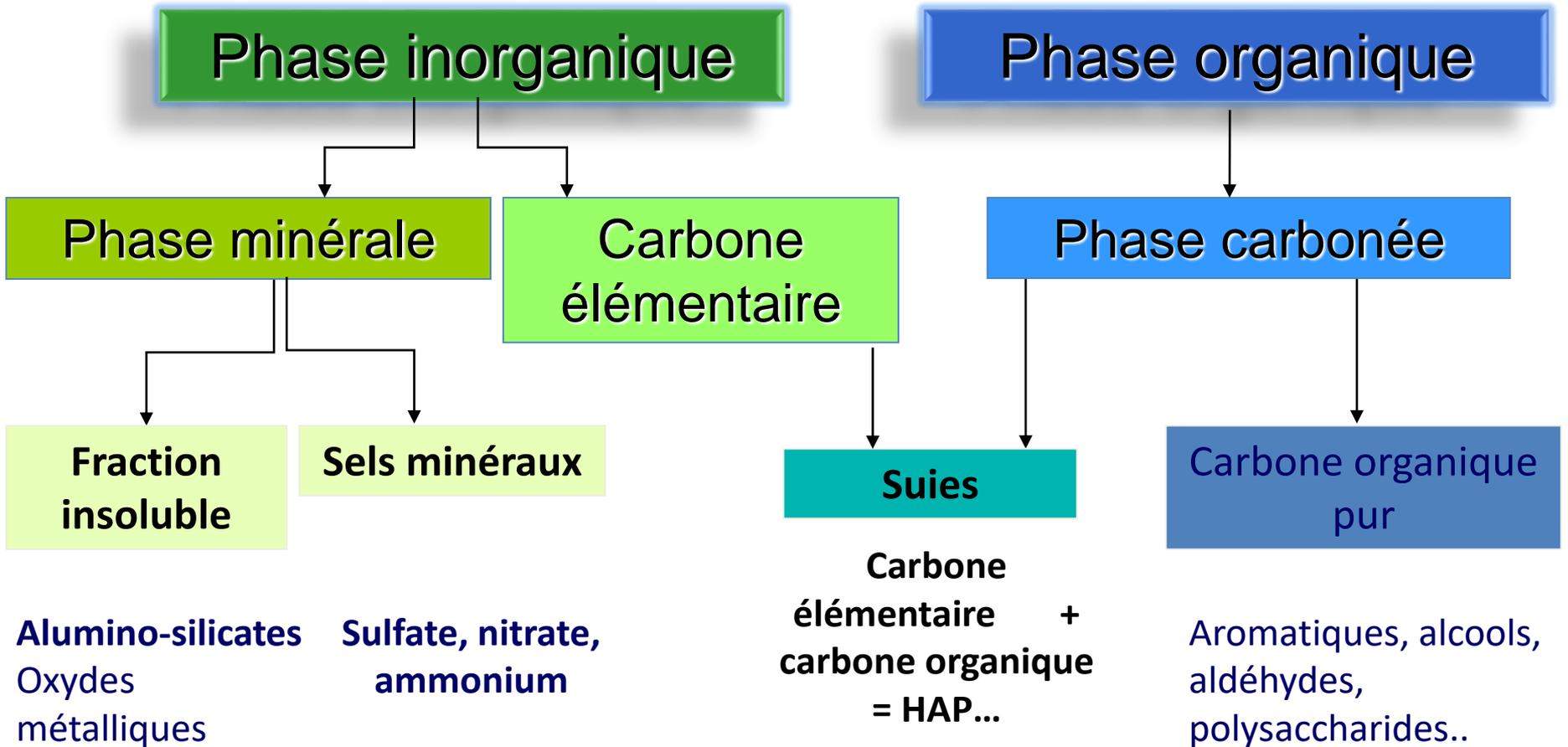
- Approche volatilisation-flash:
 - 1. L'air ambiant est pré-traité, humidifié et capté sur bande métallique « flash »
 - 2. ICVC purgée et aérosol piégé sur la bande est vaporisé par méthode flash en NO_x et SO₂ gazeux
 - 3. Les gaz sont mesurés par analyseur de gaz haute sensibilité
 - 4. résultats : Mesure des aérosols nitrate et sulfate à un pas de temps de 10 min.

Rupprecht and Patashnick 8400S



2. Composition chimique des aérosols

Pour l'analyse chimique des aérosols, on distingue:



2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Cas des aérosols carbonés : EC/OC et speciation

- Analyse totale du carbone
 - Analyse optique en ligne : aethalomètre / MAAP pour EC (mesure du noir) et SP2 (suie)
 - Analyse thermique: gradient de température et volatilisation successive de l'OC puis du EC
- Analyse du OC et de sa speciation moléculaire ...

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Cas des aérosols carbonés : EC/OC et spéciation

Selon la teneur en EC, coloration +/- grisés des échantillons



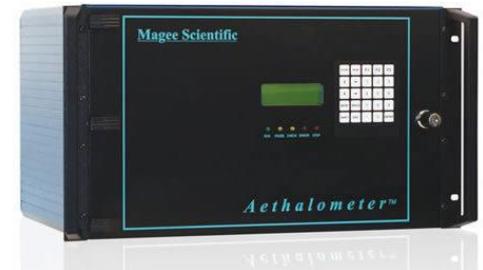
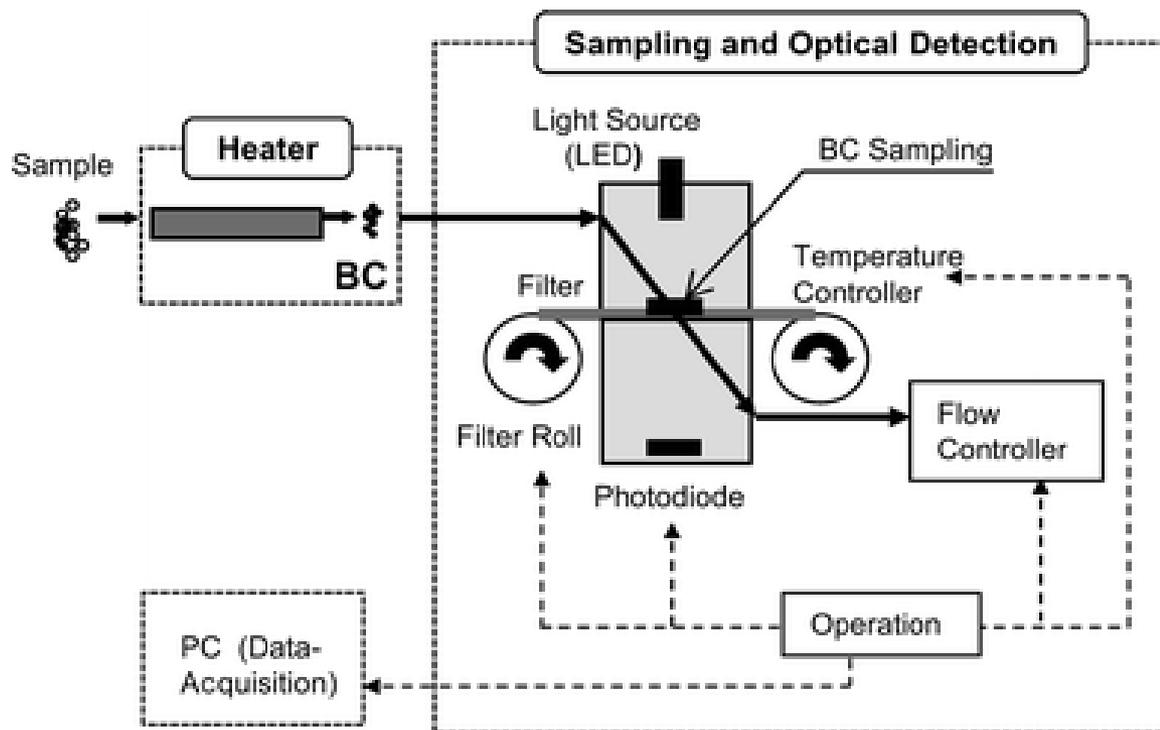
Courtesy of Helene Cachier,
Weekly samples from Finokalia (Crete)

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Cas des aérosols carbonés : EC/OC et speciation

Aethalomètre

- Principe: Mesure de l'absorption d'un rayonnement (370 nm à 880 nm, BC absorbe à 550 nm) par le « noir » de l'échantillon.

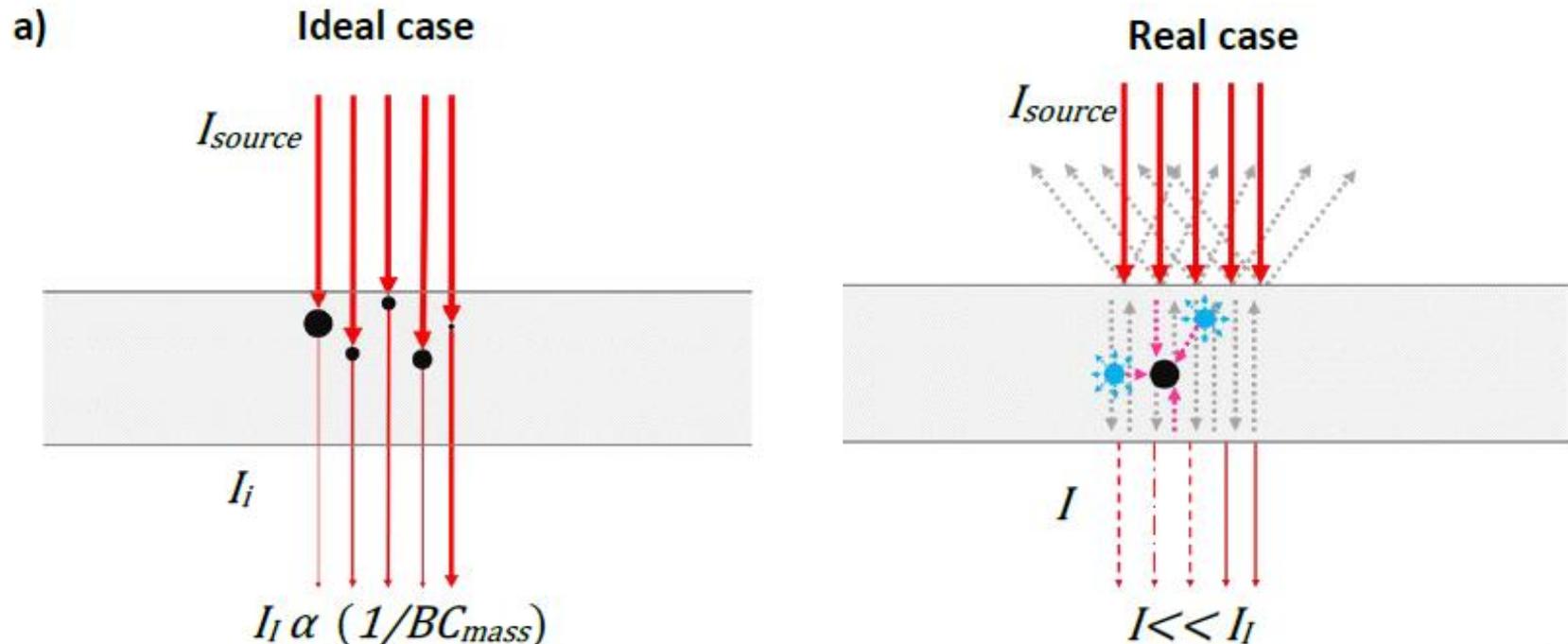


2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Cas des aérosols carbonés : EC/OC et spéciation

Aethalomètre

- Principe: Mesure de l'absorption d'un rayonnement (370 nm et 880 nm) par le « noir » de l'échantillon.
 - Principal artefact: retro-diffusion par le support (corrigeable) et les espèces non absorbantes

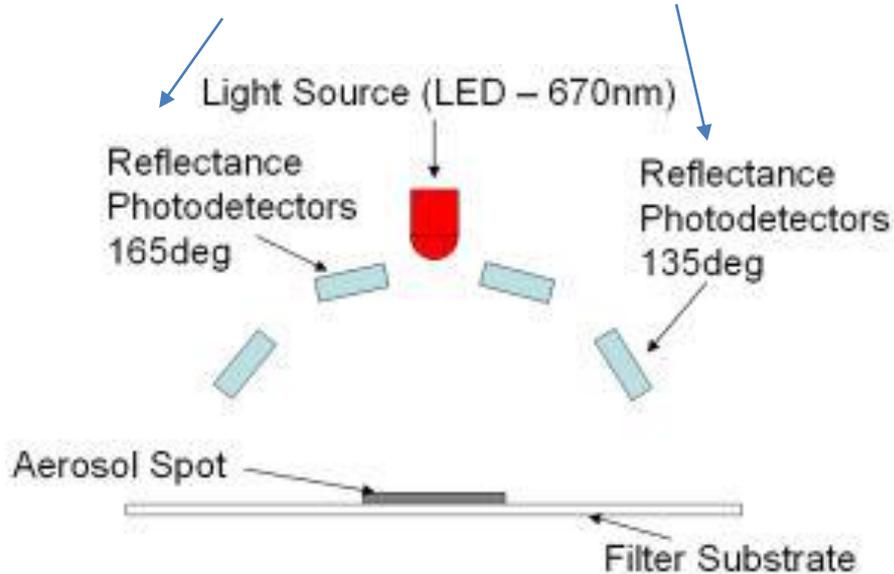


2.3. Techniques d'analyse du carbone

Cas des aérosols carbonés : EC/OC et speciation

MAAP: multi-angle absorption photometer

Mesure de la retro-diffusion à différents angles



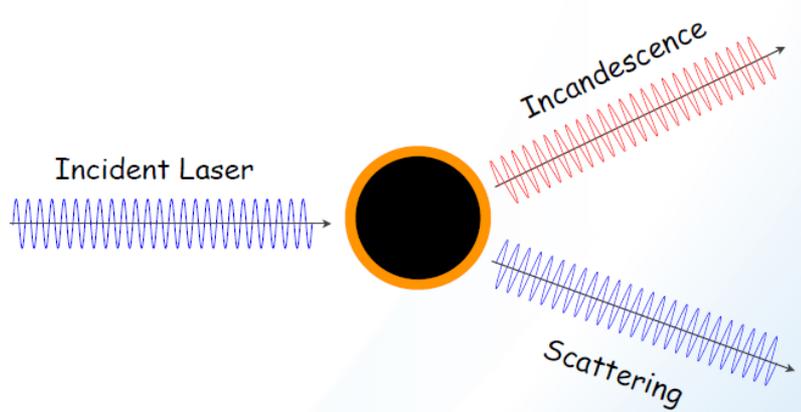
Transmission Photodetector ← Mesure de l'absorption

2.3. Techniques d'analyse du carbone

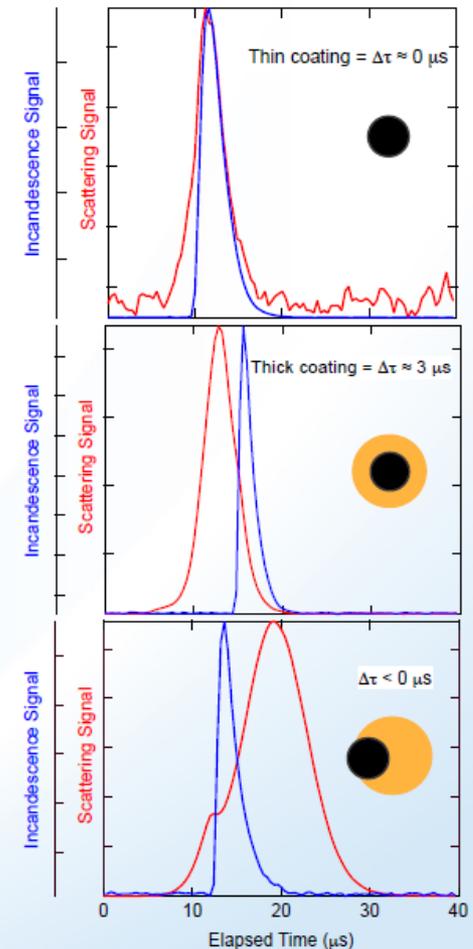
Cas des aérosols carbonés : EC/OC et speciation

SP2: Single Particle Soot Photometer

- Mesure du signal d'incandescence et de diffusion par absorption d'un rayonnement laser (1060 nm) incident



- Accès à la taille des particules en fonction des caractéristiques de diffusion du rayonnement
- + Possibilité d'avoir accès à « l'âge » de la particule, c.a.d son état de mélange

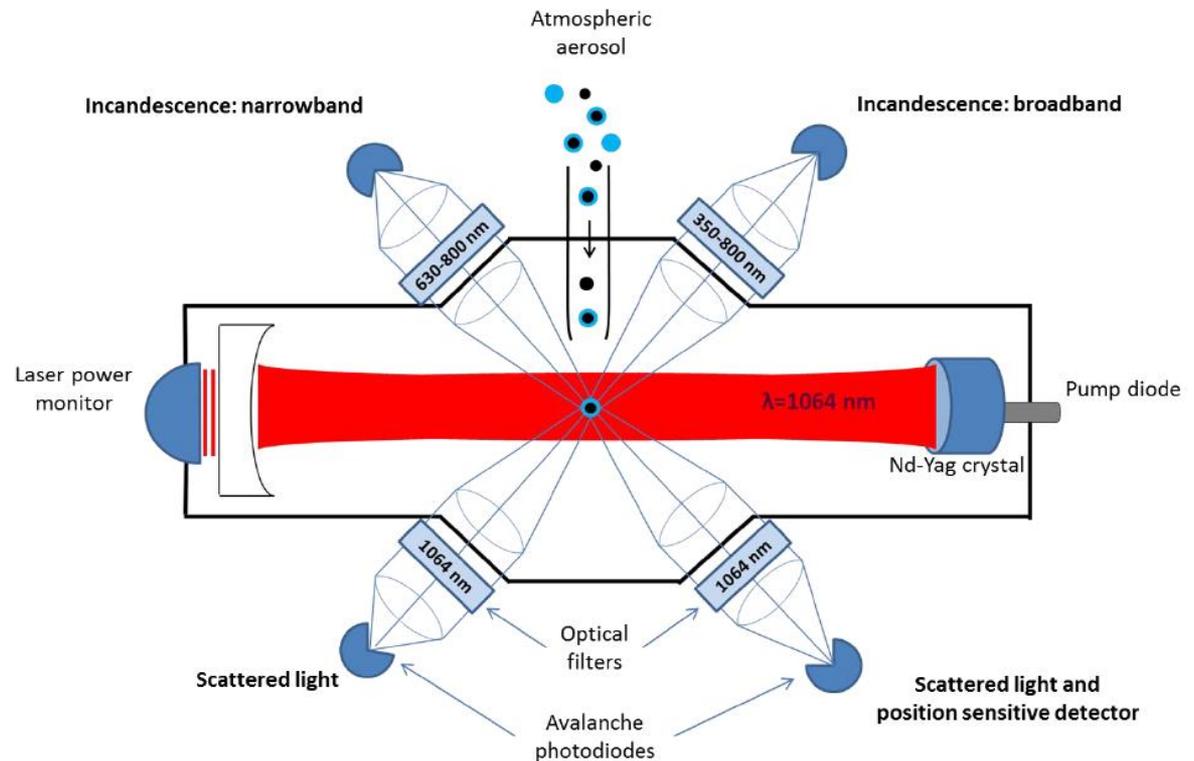


2.3. Techniques d'analyse du carbone

Cas des aérosols carbonés : EC/OC et speciation

SP2: Single Particle Soot Photometer

- Mesure du signal d'incandescence et de diffusion par absorption d'un rayonnement laser (1060 nm) incident → En pratique deux zones d'incandescence:



2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Cas des aérosols carbonés : EC/OC et speciation

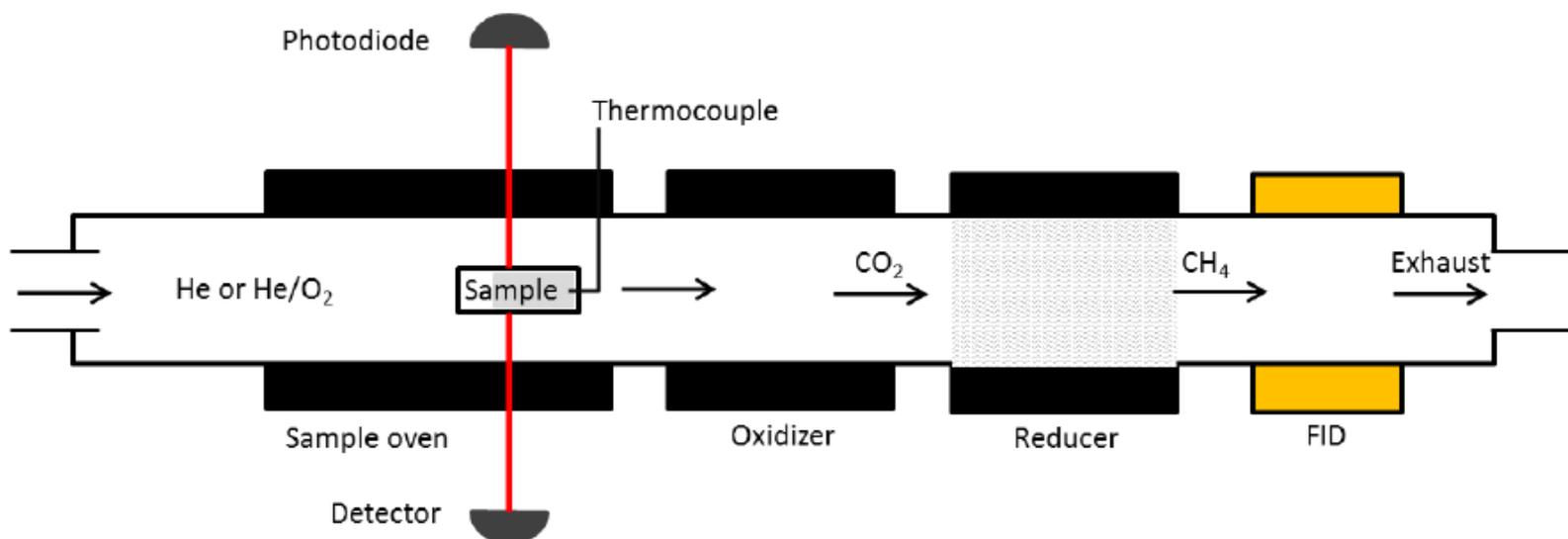
- Analyse totale du carbone
 - Analyse optique en ligne : aethalomètre / MAAP pour EC (mesure du noir) et SP2 (suie)
 - Analyse thermique: gradient de température et volatilisation successive de l'OC puis du EC
- Analyse du OC et de sa speciation moléculaire ...

Analyse thermique du Carbone

- BC thermo-resistant (pas de dégradation avant 400°C)

Principe: dégradation thermique de l'échantillon en conditions contrôlées:

- dégagement de CO_2
- réduction du CO_2 en CH_4
- analyse du CH_4 (détecteur à ionisation de flamme FID)



Analyse thermique du Carbone

- BC thermo-resistant (pas de dégradation avant 400°C)

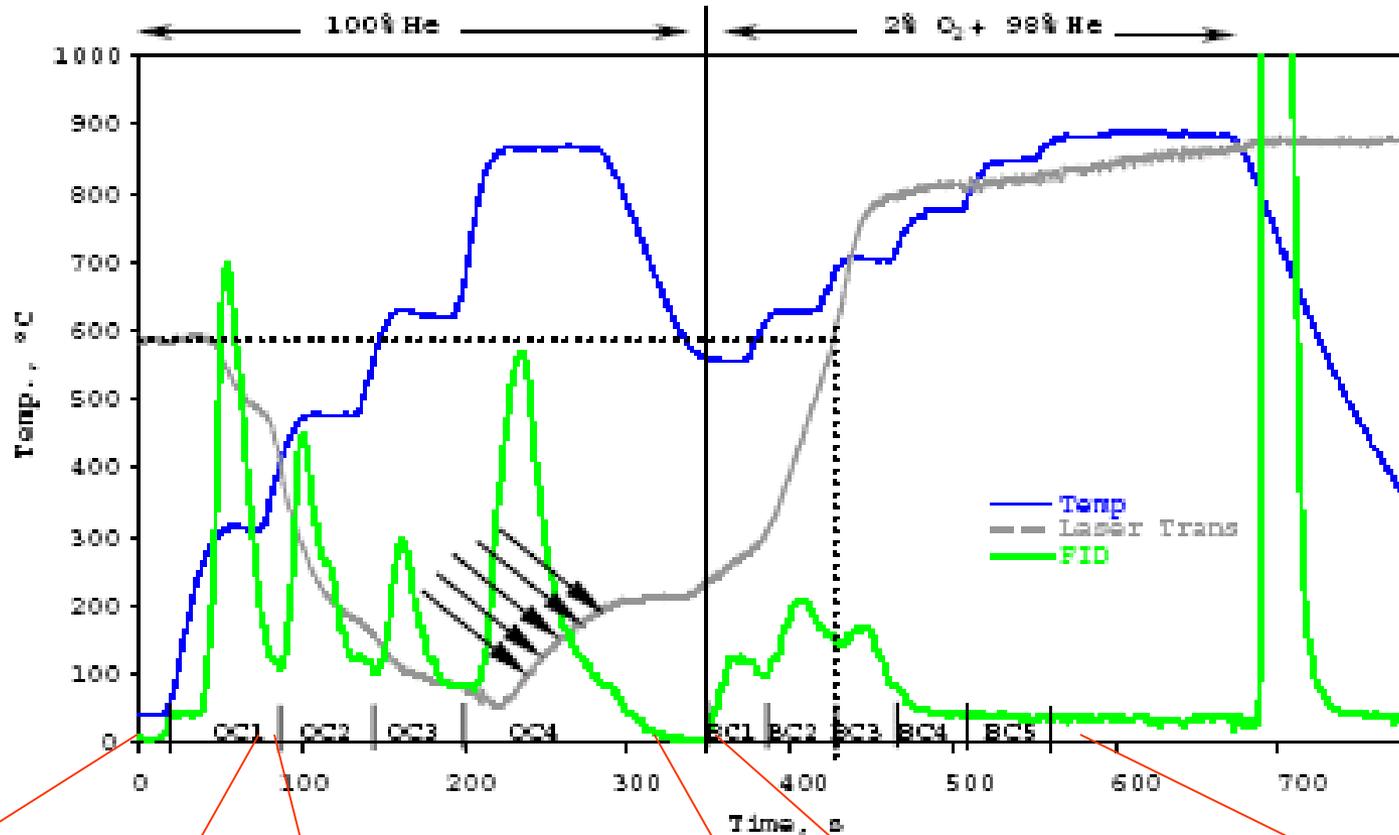
Principe: dégradation thermique de l'échantillon en conditions contrôlées:

- dégagement de CO_2
- réduction du CO_2 en CH_4
- analyse du CH_4 (détecteur à ionisation de flamme FID)

– Artefact:

- catalyse de la destruction du BC par les métaux alcalins à $T < 400^\circ\text{C}$ (cas de BC des feux de végétation)

Analyse thermique du Carbone



FID, Laser Trans (relative units)

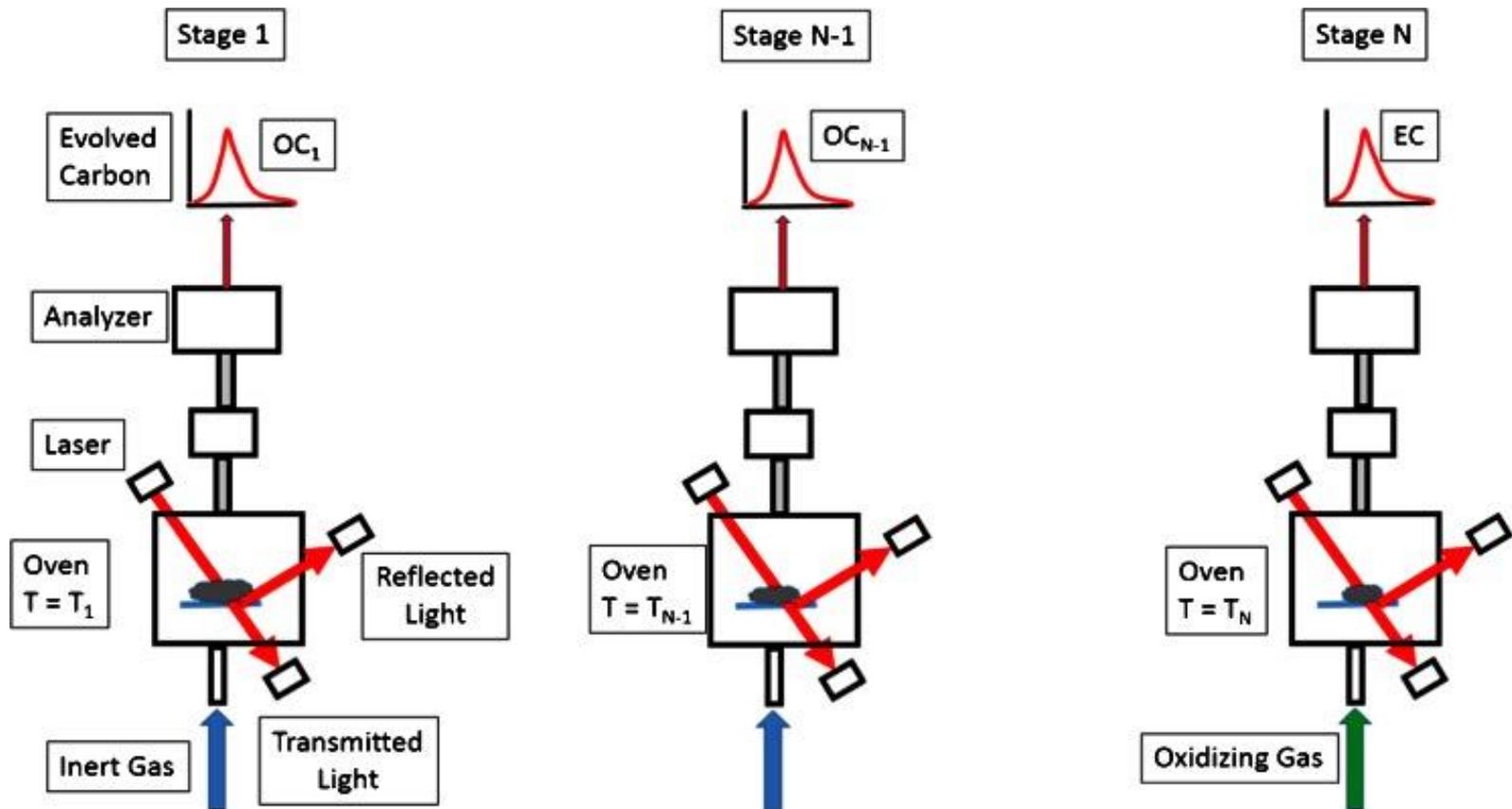
COV absorbés en surface

Composés organiques fonctionnalisés

Carbone élémentaire

Analyse thermo-optique du Carbone

thermal-optical reflectance (TOR) and thermal-optical transmittance (TOT)



2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Cas des aérosols carbonés : EC/OC et speciation

- Analyse totale du carbone
 - Analyse optique : aetholomètre pour EC (mesure du noir)
 - Analyse thermique: gradient de température et volatilisation successive de l'OC puis du EC
- Analyse du OC et de sa speciation moléculaire...

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

- Le « dilemme » de l'analyse de la fraction carbonée !
 - Difficultés dues à un très grand nombre de composés différents :
 - des propriétés physico-chimiques variées (polarité, acidité, masse moléculaire...)
 - présence d'hétéro-atomes (O, N, S, Cl...)
 - si MM élevée : nombre élevé d'isomères
 - présents en faibles concentrations ou à l'état de traces
 - évolution en fonction du temps (vieillessement photo-chimique)
 - manque d'étalons disponibles commercialement

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

- Niveaux de spéciation différents
 - soit analyse globale de la fraction organique de l'aérosol mais peu détaillée
 - spéciation par rapport à la solubilité, polarité, acidité...
 - spéciation au niveau des groupes fonctionnels
 - soit analyse détaillées mais sur une partie de la fraction organique
 - spéciation à l'échelle moléculaire

→ Prélèvement (pré-concentration) sur filtre (fibre de quartz) pour analyse en laboratoire

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

- Spéciation OC biotique / OC anthropique (**spectrométrie de masse + accélérateur tandem**)
 - Utilisation du rapport isotopique $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$

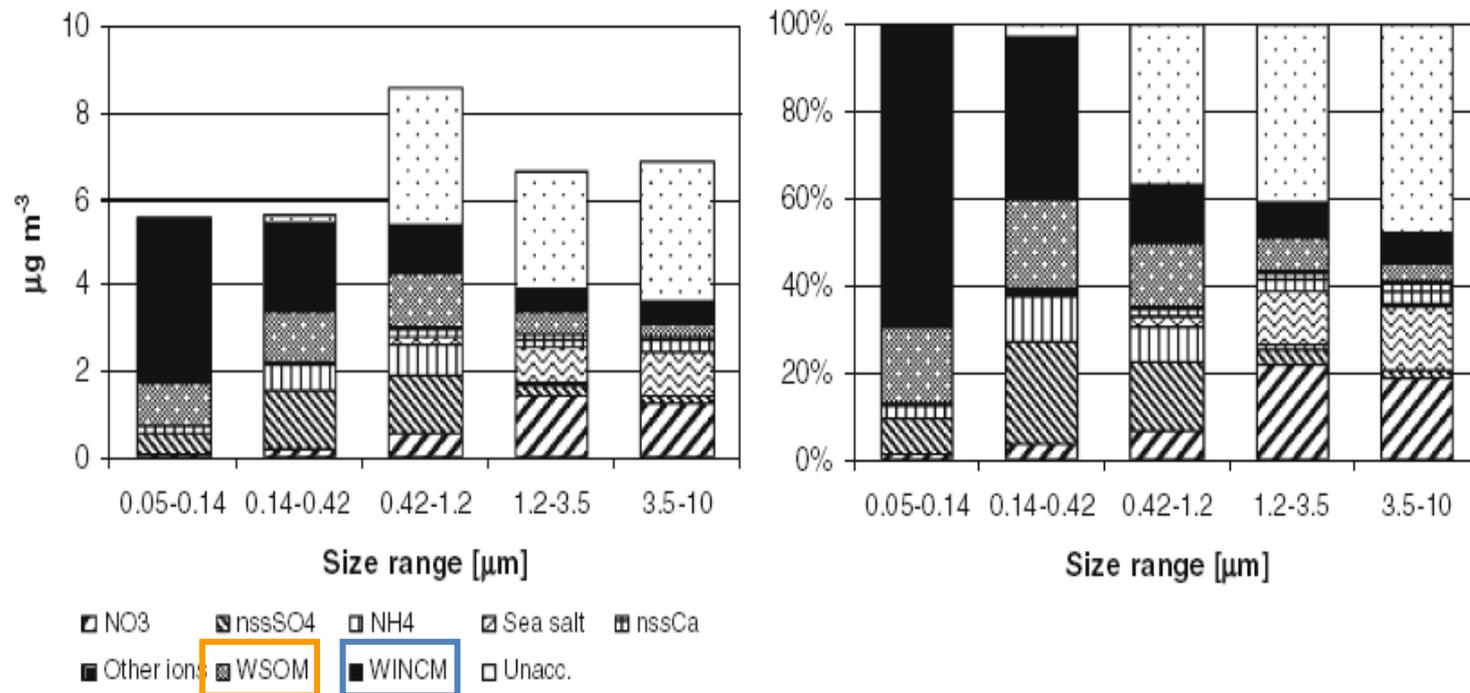
Soit $f_C = (^{14}\text{C} / ^{12}\text{C})_{\text{échantillon}} / (^{14}\text{C} / ^{12}\text{C})_{\text{actuel}}$

 - Si $f_C = 1$ lorsque l'échantillon ne contient que du carbone « moderne », pouvant être considéré alors comme d'origine biogénique.
 - Si f_C proche de 0 lorsque l'échantillon ne contient que du carbone « fossile », pouvant être considéré alors comme d'origine anthropique.

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

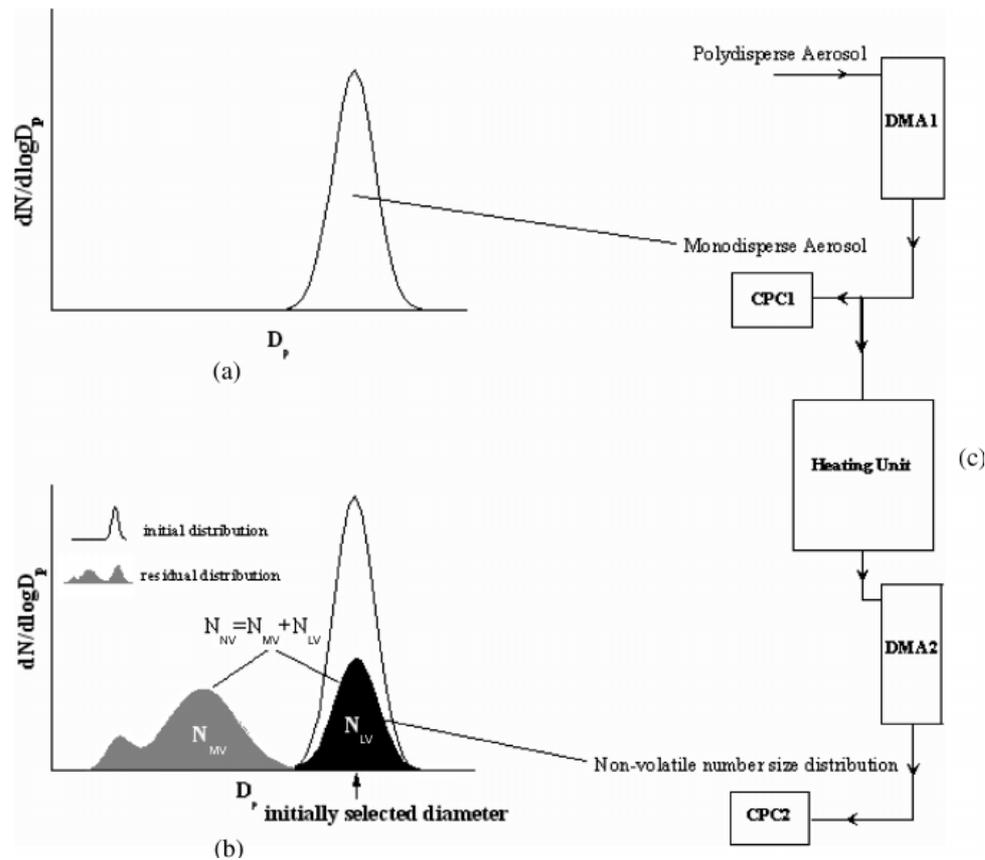
- Spéciation par rapport à la solubilité (extraction à l'eau + analyse thermique)



2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

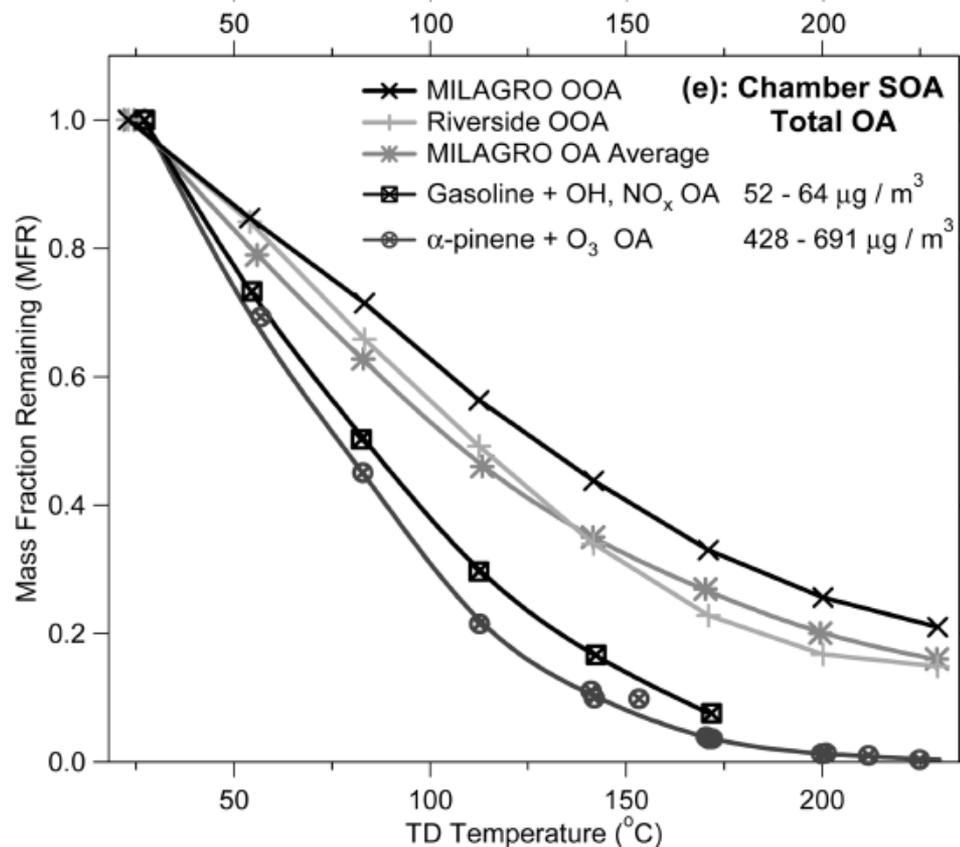
- Spéciation par rapport à la volatilité, par VTDMA (**V**olatility **T**andem **D**ifferential **M**obility **A**nalyser)



2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

- Spéciation par rapport à la volatilité, par VTDMA (Volatility Tandem Differential Mobility Analyser)



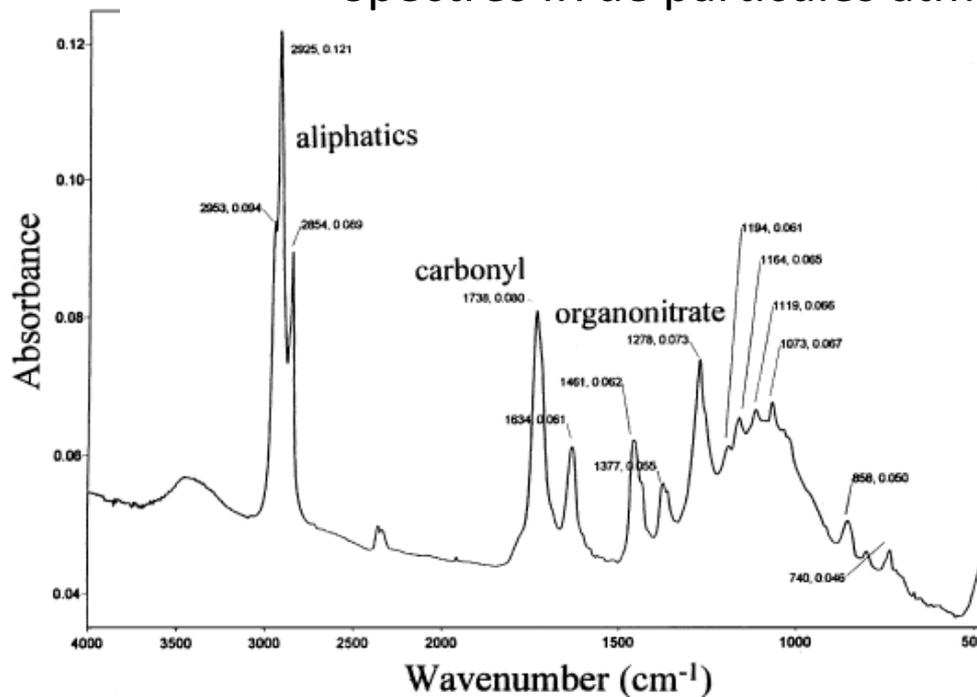
Huffman et al, EST,
2009

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

- Spéciation fonctionnelle : spectroscopie IR
 - identification de groupements fonctionnels

Spectres IR de particules atmosphériques

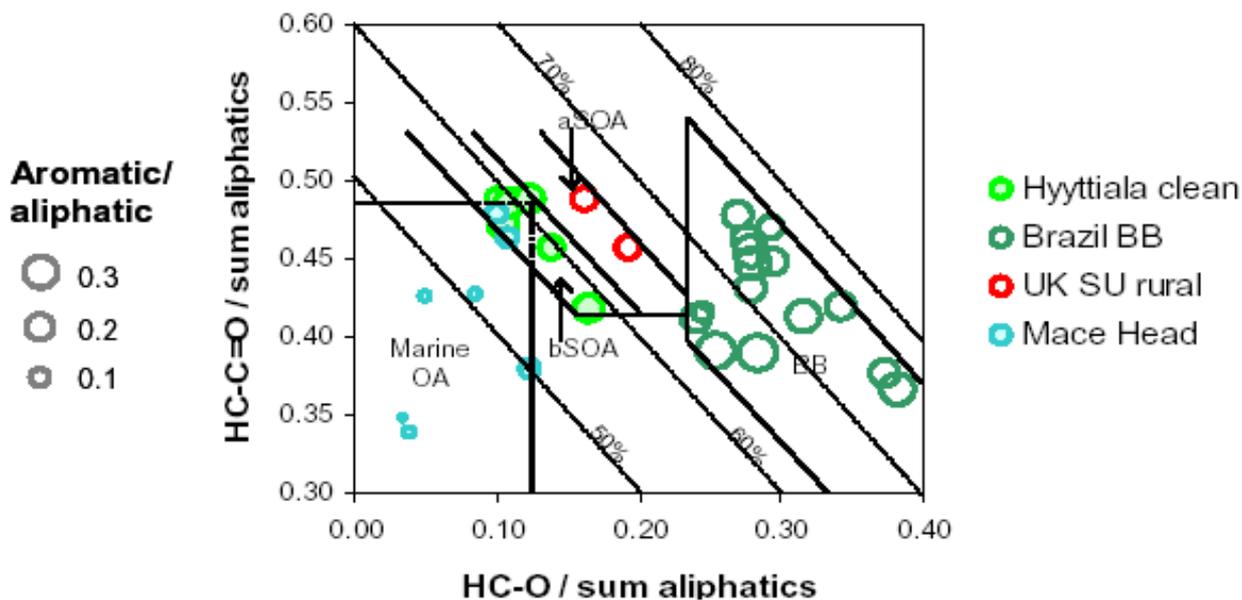


(d'après Mazurek et al., 1997)

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

- Spéciation fonctionnelle: Analyse par ^1H RMN
 - Exemple: analyse de la fraction hydrosoluble



Analyse d'échantillons caractéristiques, prélevés proches des sources

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

- Niveaux de spéciation différents
 - soit analyse globale de la fraction organique de l'aérosol mais peu détaillée
 - spéciation par rapport à la solubilité, polarité, acidité...
 - spéciation au niveau des groupes fonctionnels
 - soit analyse détaillées mais sur une partie de la fraction organique
 - spéciation à l'échelle moléculaire

→ Prélèvement (pré-concentration) sur filtre (fibre de quartz) pour analyse en laboratoire

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire

- Difficultés et contraintes analytiques liées à la complexité des échantillons, Exemple des composés identifiés et quantifiés (Shimmo, 2004)

PAHs (mixture)		Oxy-PAHs*	Monoterpenes	Biogenic compounds
Naphthalene		Dibenzofuran	Tricyclene	Methyl-1-methylethylphenol
Acenaphthylene	Alkyl-PAHs*	9-Fluorenone	α -Pinene	6-Tert-butyl-3-methylphenol
Acenaphthene	Dimethylnaphthalene	Acenaphthenequinone	Camphene	4-Nonylphenol
Fluorene	Trimethylnaphthalene	Methylfluorenone	Sebinene	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
Carbazole	Methylfluorene	Xanthone	β -Pinene	2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol
Phenanthrene	Dimethylbiphenyl	4-Hydroxy-9-fluorenone	Myrcene	6,10,14-Trimethylpentadecan-2-one
Anthracene	Dimethylfluorene	4H-Cyclopenta[d,e,f]phenanthren-4-one	Δ^3 -Carene	
Fluorancene	Dimethylphenanthrene	Phenanthrenecarboxaldehyde	Limonene	Oxygen-containing terpenes
Pyrene	Methylpyrene	Anthraquinone	β -Ocimene	Bornylacetate
Benz[a]anthracene	Trimethylpyrene	Methyl-4H-cyclopenta[d,e,f]phenanthren-4-one	γ -Terpinene	Cubanol
Triphenylene	Retene	2,6-Di-tert-butyl-p-benzoquinone	α -Terpinolene	Cadinols
Chrysene	Methylbenz[a]anthracene	4-Oxaopyren-5-one	Sesquiterpenes	Muurolool
Benzo[b]fluoranthene	Dimethylbenz[a]anthracene	Methylanthraquinone	α -Copaene	Manoyloxide
Benzo[k]fluoranthene	Methylbenzo[a]pyrene	Dibenz[b,e]oxepin-6,11-dione	β -Elemene	Manool
Benzo[a]pyrene		7H-Benz[d,e]anthracene-7-one	β -Caryophyllene	Verbenone (MW 150)
Benzo[ghi]perylene		Benzofluorenones	α -Humulene	MW 152
Indeno[1,2,3-cd]pyrene		Chloroxanthen-9-one	γ -Muurolole	MW 154
Dibenz[a,h]anthracene		Anthracene dicarboxylic anhydride	Germacrene D	Derivatized carboxylic acids
Coronene		Benzopyrenones	α -Muurolole	Butyric acid
		5,12-Naphthacenequinone	Bicyclogermacrene	Salicylic acid
		5H-Chryseno[4,5-bcd]pyran-5-one	α -Muurolole	Benzoic acid
		7H-Benzo[hi]chrysen-7-one	α -Cadinene	Pinonic acid
		Dibenzo[def,mno]chrysen-6,12-dione	δ -Cadinene	MW 350
			γ -Cadinene	MW 378

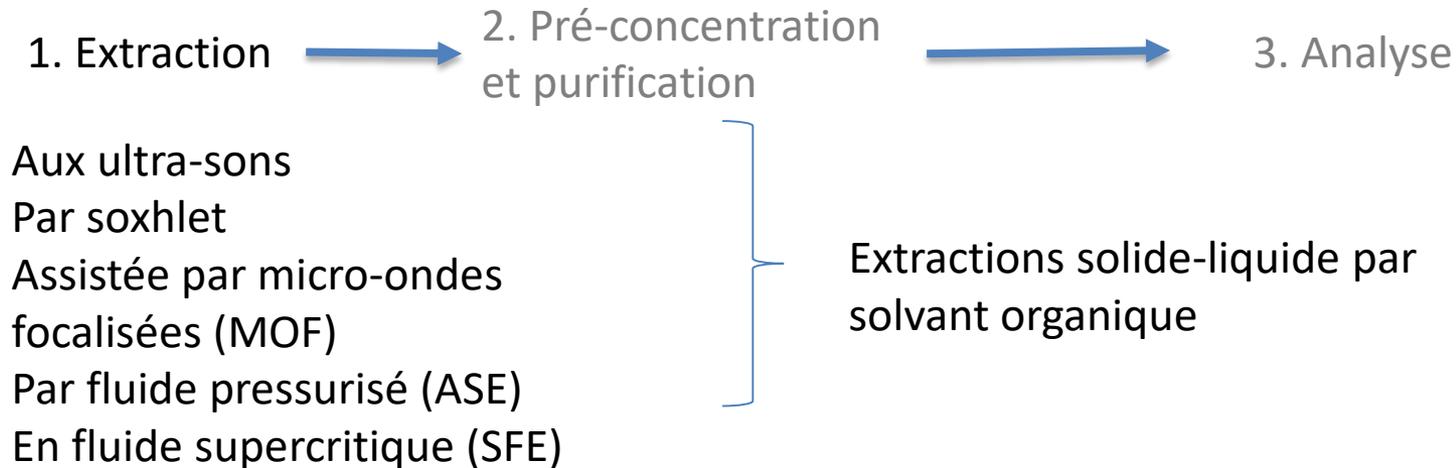
2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire

- Spéciation moléculaire en 3 étapes: **extraction + séparation + détection**
 - méthodes plus sélectives car nécessité d'extraire la matière organique
 - spéciation de composés organiques individuels
 - quantification possible de ces composés individuels
 - mais perte d'informations sur la totalité de l'échantillon
- ➡ NF X 43-025 et ISO 16362:2005: Air Ambient: Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par HPLC avec fluorimètre après mise en solution.

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire



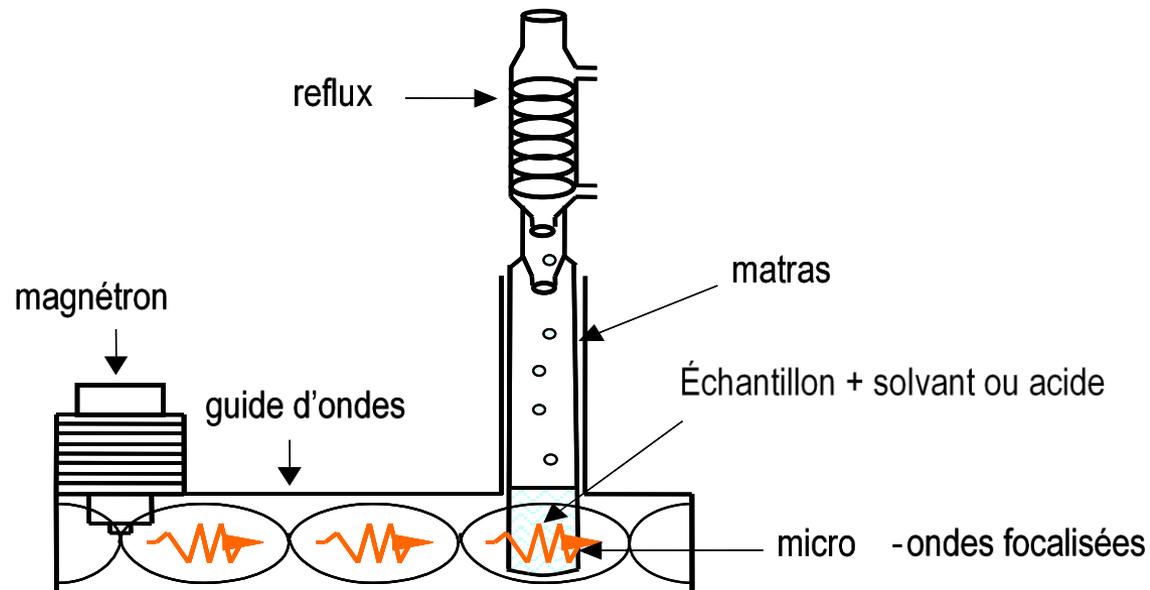
2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire



- Aux ultra-sons
- Par soxhlet
- Assistée par micro-ondes focalisées (MOF)
- Par fluide pressurisé (ASE)
- En fluide supercritique (SFE)

Ex. cas d'une extraction assistée par micro-ondes

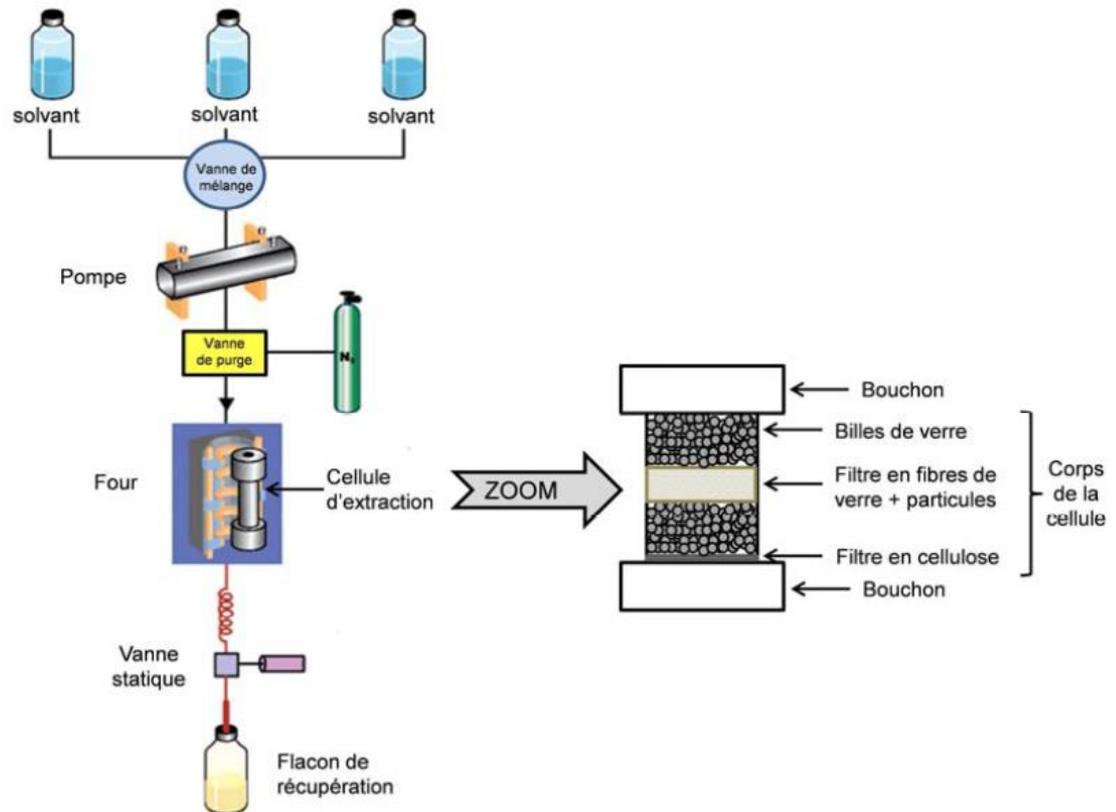


2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire

1. Extraction → 2. Pré-concentration et purification → 3. Analyse

- Aux ultra-sons
- Par soxhlet
- Assistée par micro-ondes focalisées (MOF)
- Par fluide pressurisé (ASE)
- En fluide supercritique (SFE)



Ex. cas d'une extraction par fluide pressurisé

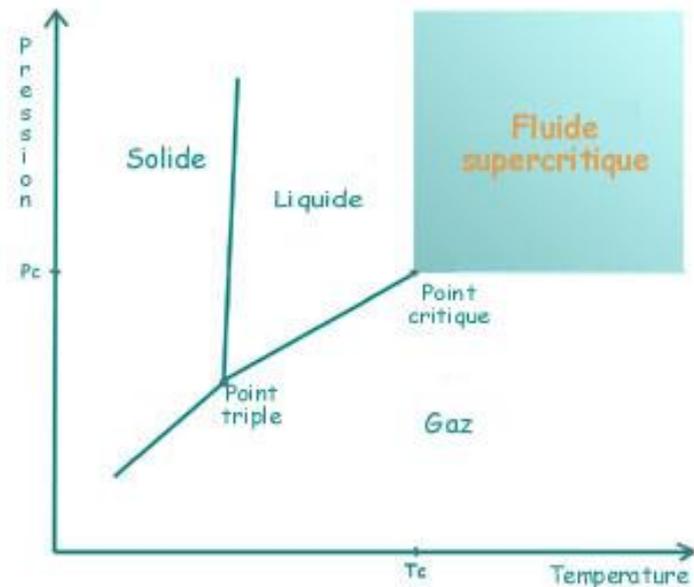
2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire



- Aux ultra-sons
- Par soxhlet
- Assistée par micro-ondes focalisées (MOF)
- Par fluide pressurisé (ASE)
- En fluide supercritique (SFE)

Ex. cas d'une extraction en fluide supercritique

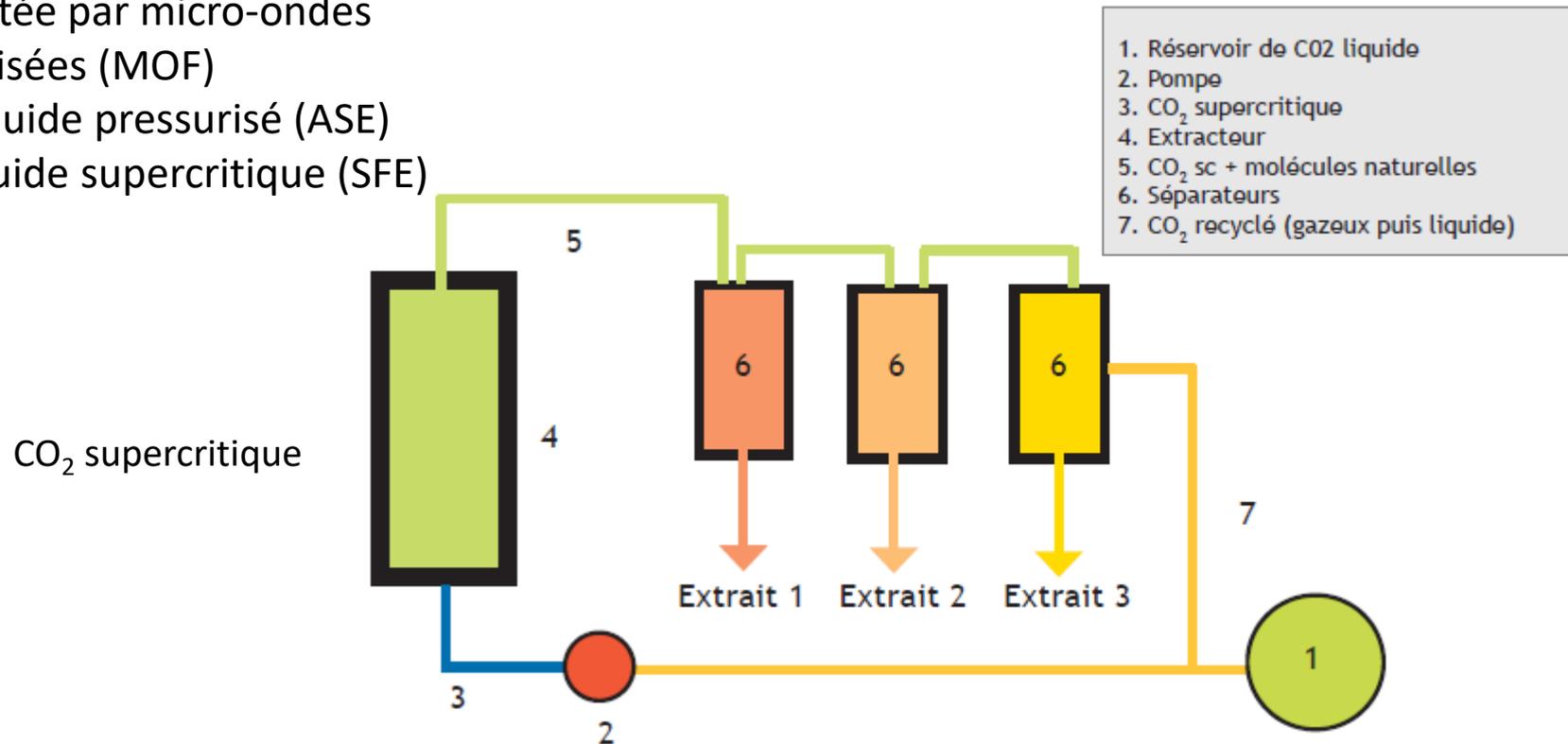


2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire

1. Extraction → 2. Pré-concentration et purification → 3. Analyse

- Aux ultra-sons
- Par soxhlet
- Assistée par micro-ondes focalisées (MOF)
- Par fluide pressurisé (ASE)
- En fluide supercritique (SFE)



2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire



- Evaporation du solvant utilisé pour l'extraction (système de vaporisation automatique)
- Purification sur micro-colonnes (alumine, silice, cuivre..) pour ôter les composés artefacts (ex. composés polaires/apolaires, espèces soufrées..) ou par chromatographie (HPLC)
- Reprise dans un volume de solvant plus faible adaptée à la méthode d'analyse utilisée ensuite

* Sauf SFE

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire



Méthode	Evolution	Sélectivité	Identification absolue des composés	Limite de détection (g injecté)	Coût
HPLC-UV	Routine	+	temps de rétention	10^{-9} - 10^{-10}	Moyen
HPLC-FLUO	Routine	++	temps de rétention + longueurs d'onde	10^{-11} - 10^{-13}	Moyen
HPLC-PDA	Routine	++	temps de rétention + spectre d'absorption	10^{-8} - 10^{-9}	Moyen
GC-FID	Routine	++	temps de rétention	10^{-9} - 10^{-11}	Moyen
GC-MS	Routine	++	temps de rétention + spectre de masse	10^{-10} - 10^{-12} 10^{-11} - 10^{-12} (piège à ions)	Moyen à Elevé
GC-MS ²	Recherche	+++	temps de rétention + spectre de masse MS/MS	10^{-11} - 10^{-12}	Elevé
LC-MS LC-MS ²	Recherche Recherche	+++	temps de rétention + spectre de masse MS/MS	—	Elevé

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire

Exemple : Analyse de particules atmosphériques par GC-FID

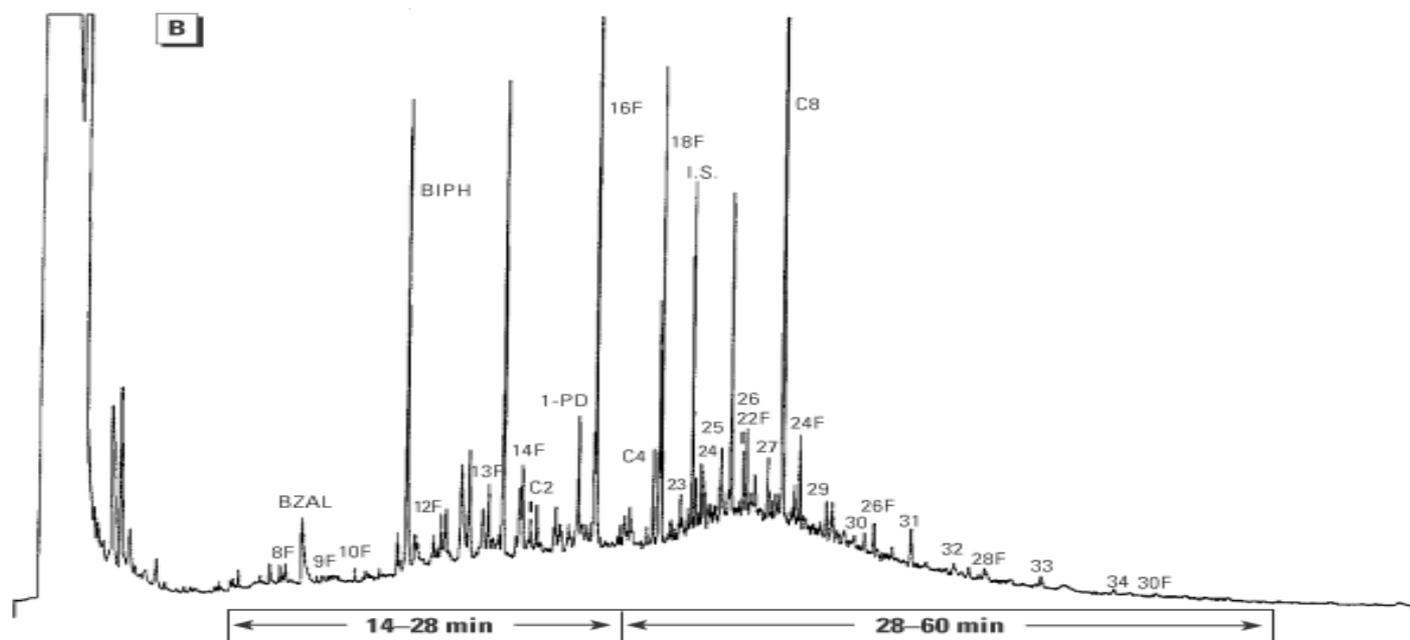
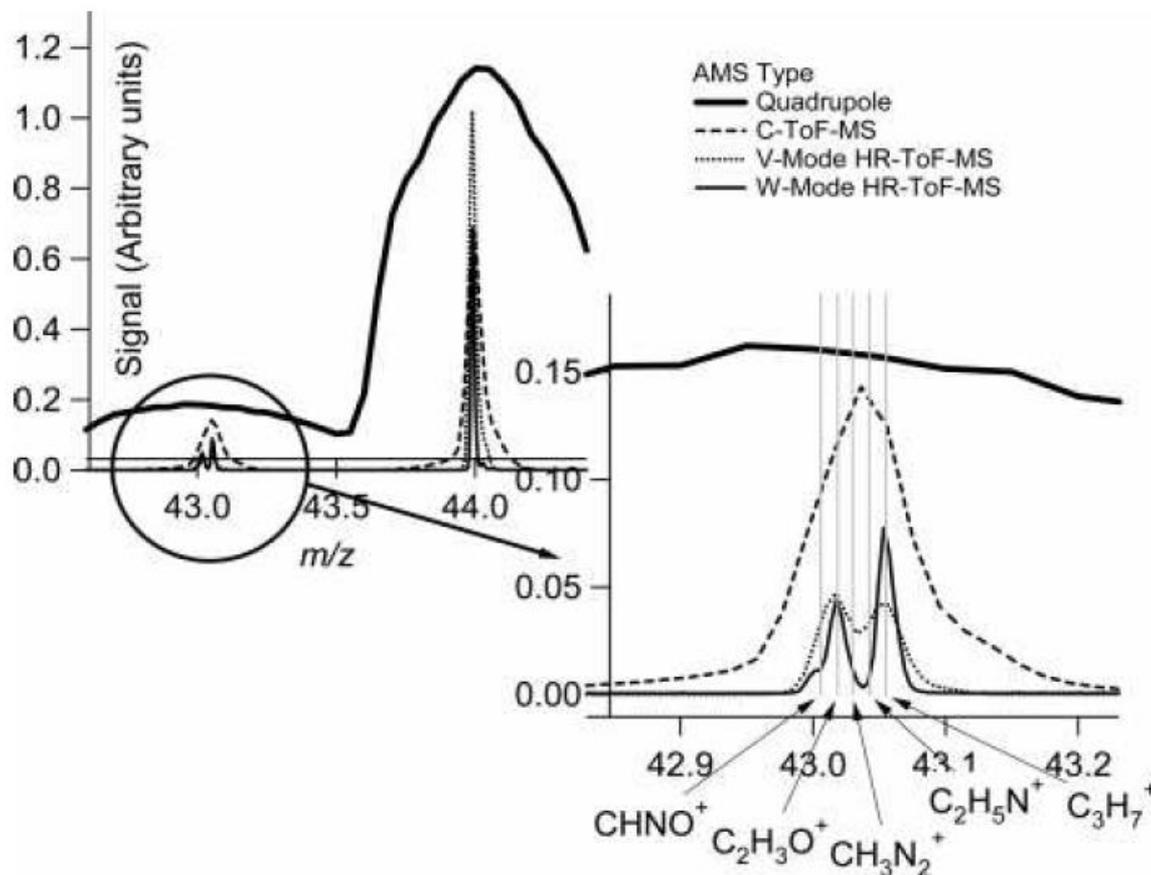


Figure 4. HRGC/FID plots of acid + neutral organics from monthly composites of fine-aerosol particles collected from West Los Angeles, California, for (A) August 1982 and (B) December 1982. Peak assignments are the following: a) *n*-alkanes (C₂₃–C₃₂) are designated by integer values corresponding to carbon chain length; b) *n*-alkanoic acids (C₈–C₂₈) are indicated by integer values followed by the letter “F” and represent the carbon chain length of the acid analog; c) phthalate esters (C₂–C₈) (sampling artifacts) are shown by C2, C4, or C8 and correspond to the carbon chain length of the ester group; d) benzaldehyde (BZAL) (solvent artifact); e) 1,1'-biphenyl (BIPH) (solvent artifact); f) 1-phenyldodecane (1-PD), coinjection standard; g) *n*-tetracosane-d₅₀ (IS), internal standard. Figure adapted from Mazurek et al. (89).

2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire

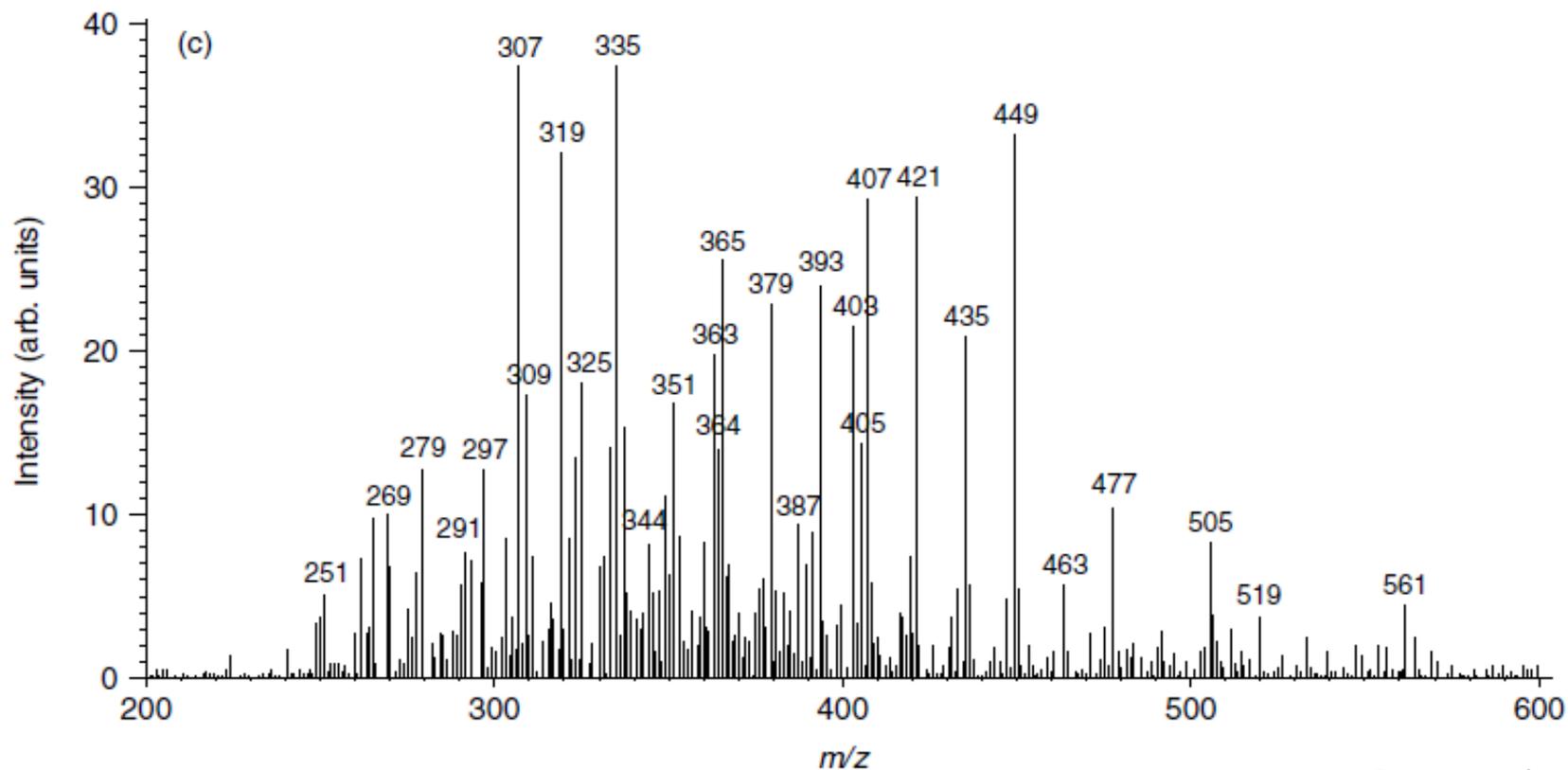
Exemple : Analyse de particules atmosphériques par GC-MS avec différents séparateurs de masse



2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation: Analyse moléculaire

Exemple : Analyse de particules atmosphériques par GC-MS (avec dérivation)



Normes liées aux aérosols

- HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques): directive 2004/107/CE
 - Benzo(a)pyrène : 1 ng/m³, en moyenne annuelle du contenu total de la fraction PM10

+ mesures conseillées mais pas de seuils réglementaires pour 6 autres HAP: benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(j)fluoranthène, indéno(1,2,3-cd)pyrène et dibenzo(a,h)anthracène.

NF EN 15549 Juillet 2008 : Qualité de l'air - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrene dans l'air ambiant: Extraction et l'analyse d'échantillons par CLHP-FLD ou CG-SM:

- Les filtres utilisés doivent être en fibres de verre ou de quartz
- Plusieurs méthodes d'extraction sont proposées : le soxhlet, le reflux, le bain à ultrasons, l'ASE et les micro-ondes.
- Plusieurs solvants d'extraction, voire des mélanges de solvants, sont également proposés : toluène, dichlorométhane, hexane/acétone, dichlorométhane/hexane.
- Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée si besoin est.
- Deux méthodes analytiques sont possibles :
 - analyse par HPLC/Fluorescence ou barrettes de diodes, avec, par exemple, l'utilisation du 6-méthylchrysène comme étalon interne.
 - analyse par GC/MS avec, par exemple, l'utilisation du perylène-d12 comme étalon interne.

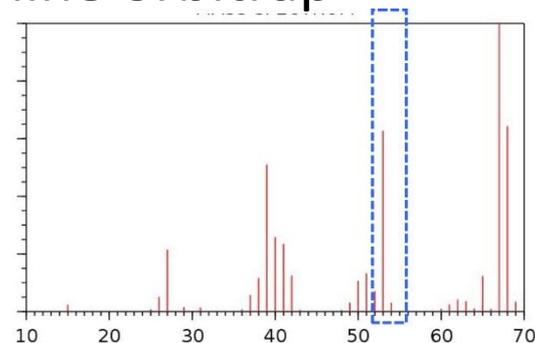
2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse moléculaire fine: off-line orbitrap

5: The selected ions (or their collisional fragments) are stored in the C trap (repeat as desired).

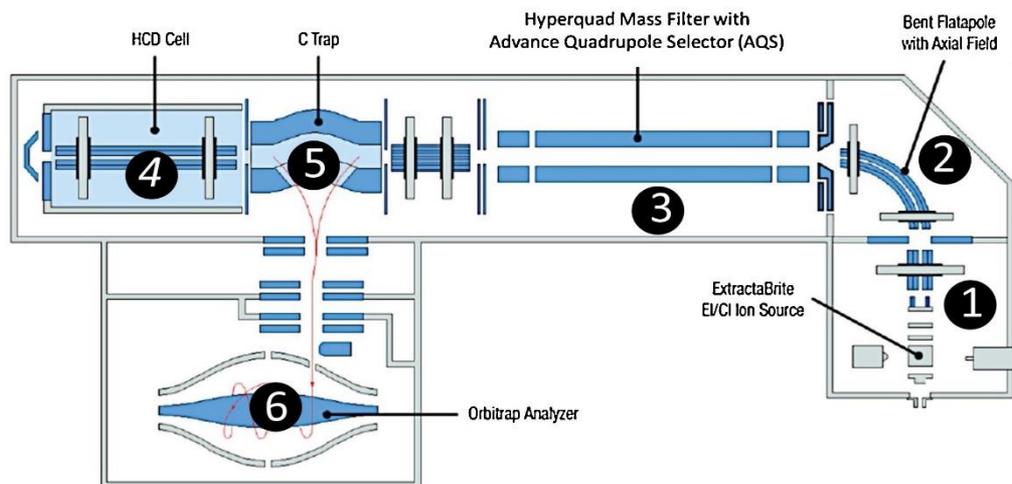
4 (optional): Selected masses may be passed to the HCD cell and subjected to fragmentation by energetic collisions

3: The AQS is used to select a mass range of interest (≥ 0.4 amu range, with resolution of ~ 1000)

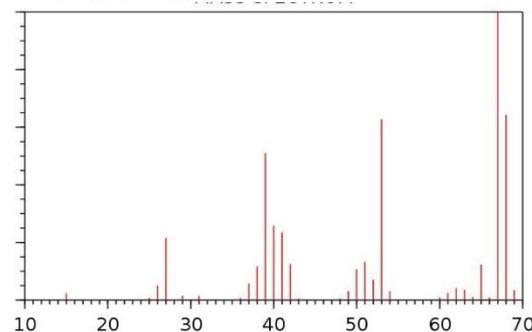


2: All ions are extracted, transferred through the bent flatpole, and collisionally cooled

1: Analyte is introduced to the ion source



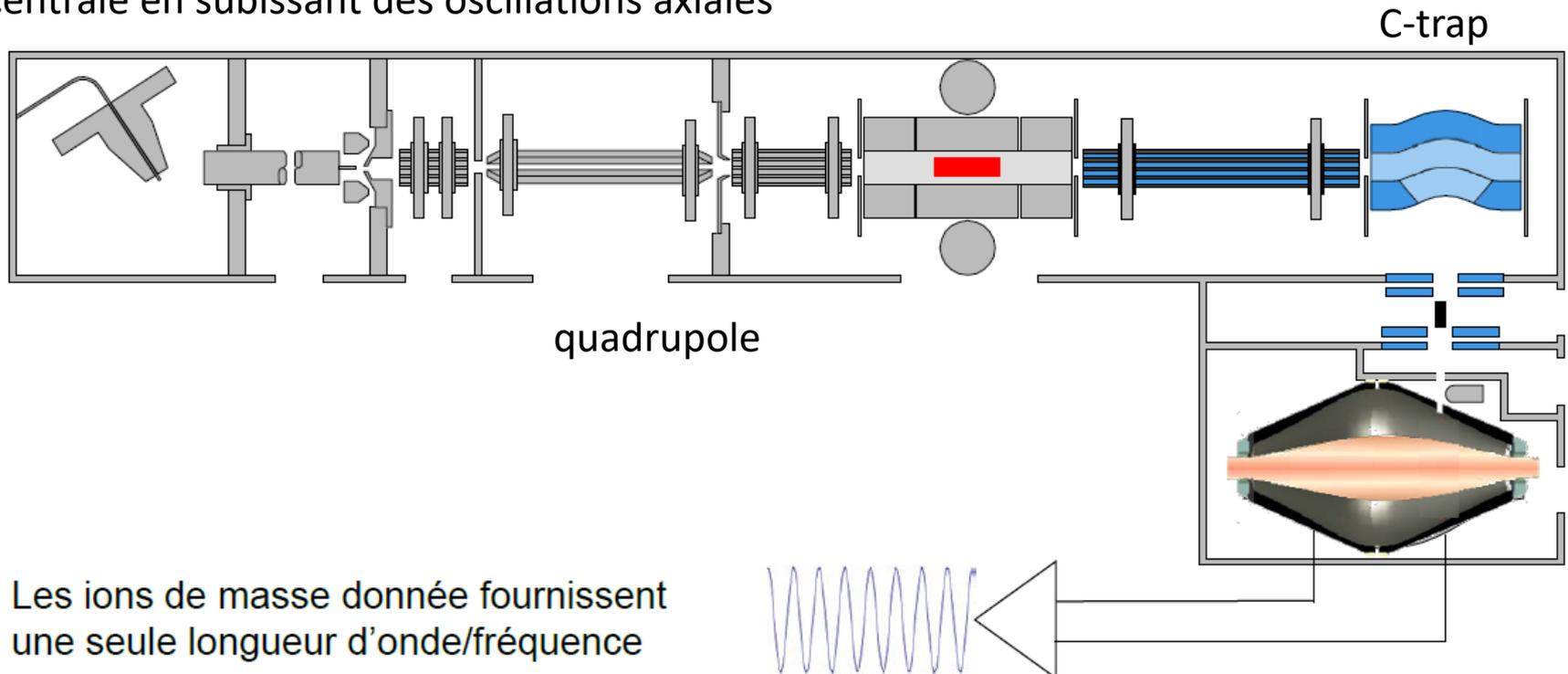
6: After steps 1-5 are performed 1 or more times, all ions accumulated in the C trap are injected into the Orbitrap and observed



2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse moléculaire fine: off-line orbitrap

1. Les ions sont stockés dans la trappe linéaire
2. Puis sélectionnés dans le filtre quadrupole
3. Les fragments sélectionnés sont piégés dans la "C-Trap"
4. Ils sont regroupés en de petits paquets et injectés dans l'Orbitrap
5. Où ils sont piégés par un champ électrostatique, et tournent autour de l'électrode centrale en subissant des oscillations axiales



2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse moléculaire fine: off-line orbitrap

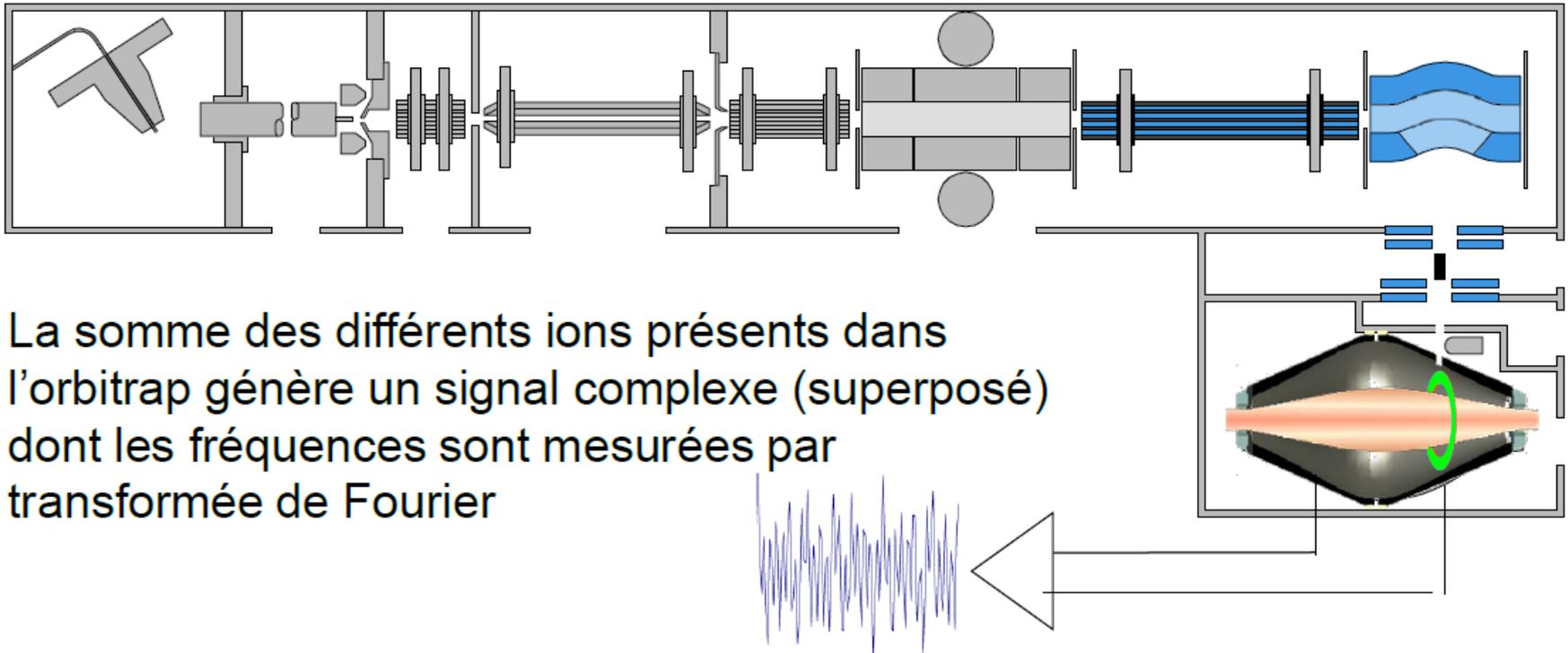
La fréquence d'oscillation axiale correspond à

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m/z}}$$

Où ω = fréquence d'oscillation

k = constante liée à l'appareil

m/z = rapport masse sur charge



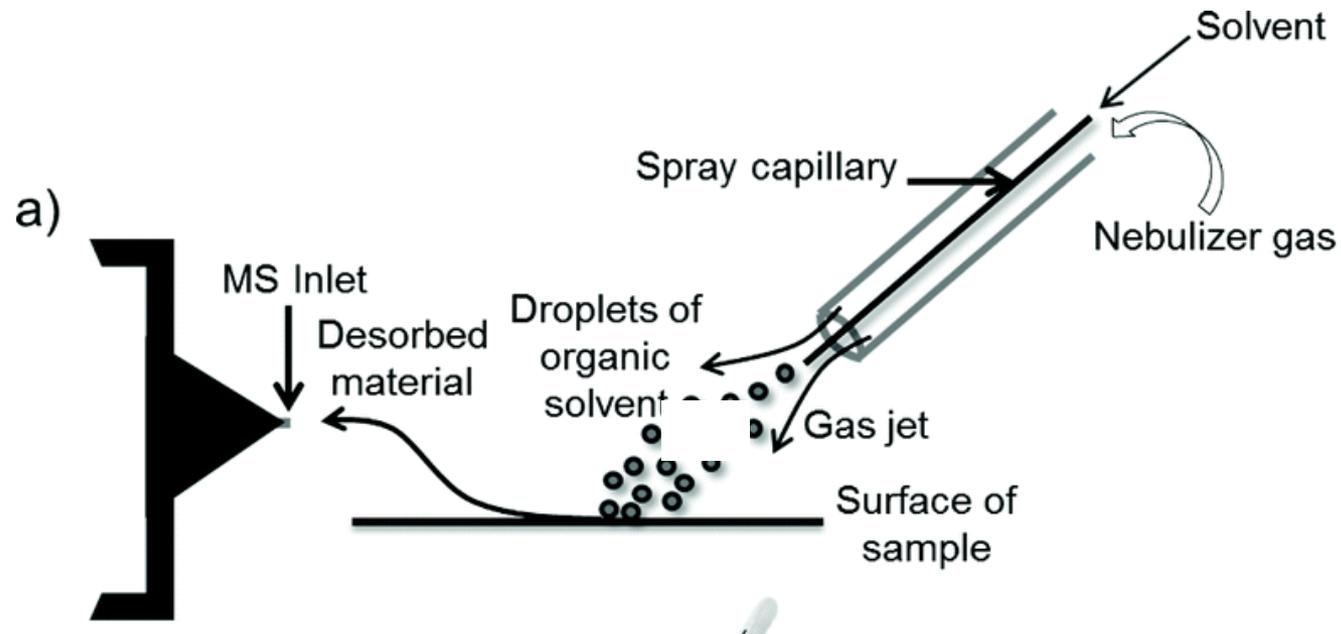
La somme des différents ions présents dans l'orbitrap génère un signal complexe (superposé) dont les fréquences sont mesurées par transformée de Fourier

2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse moléculaire fine: off-line orbitrap

Comment produire des ions à partir des filtres de particules?

DESI = désorption-ionisation par électronébulisation (Desorption electrospray ionization)



2.3. Techniques d'analyse chimique

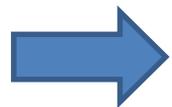
Analyse moléculaire fine: ToF-CIMS ou orbitrap



2.3. Techniques d'analyse chimique organique

Analyse du OC et de sa spéciation

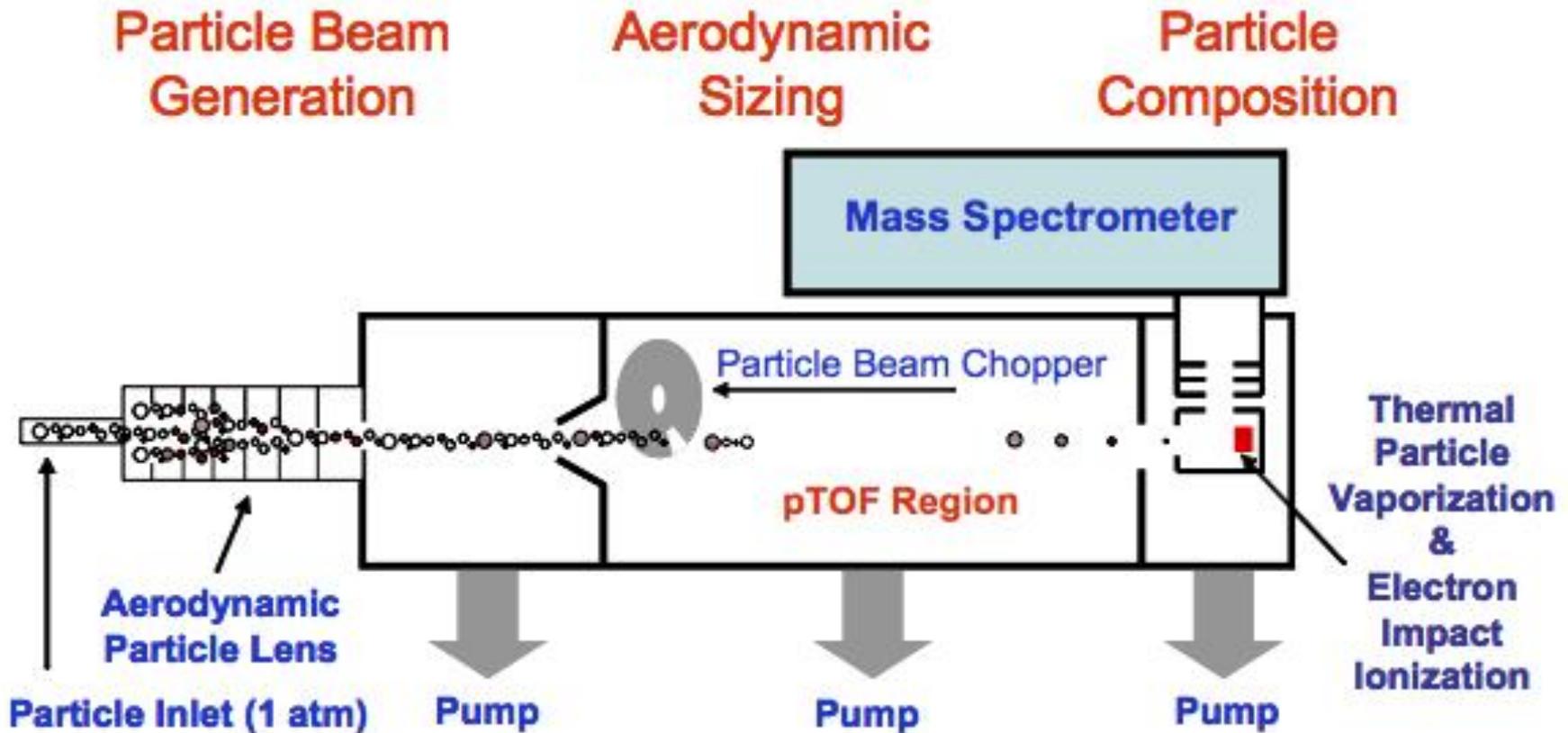
- Niveaux de spéciation différents
 - soit analyse globale de la fraction organique de l'aérosol mais peu détaillée
 - spéciation par rapport à la solubilité, polarité, acidité...
 - spéciation au niveau des groupes fonctionnels
 - soit analyse détaillées mais sur une partie de la fraction organique
 - spéciation à l'échelle moléculaire



Nouvelle génération: analyse en ligne..

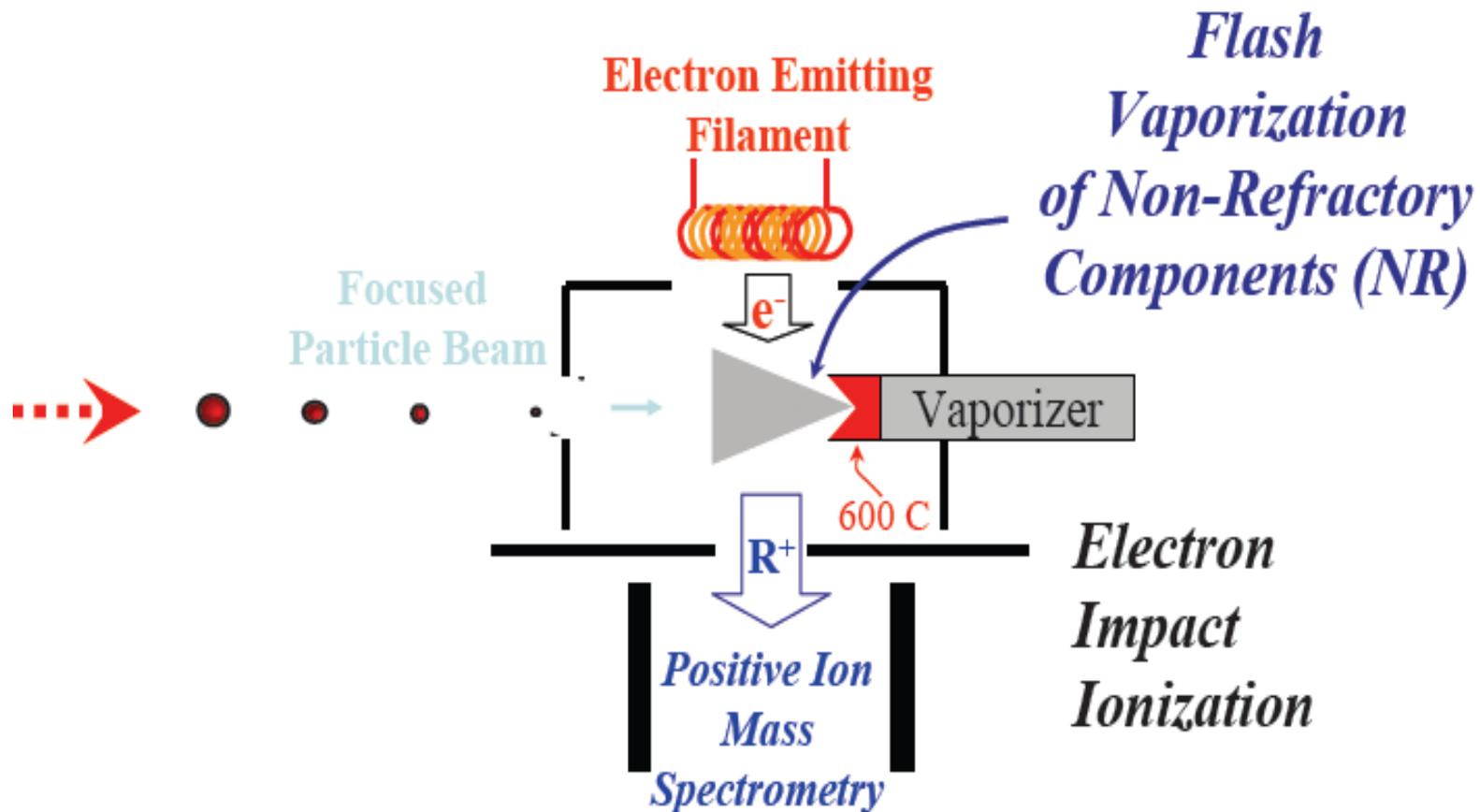
2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse du OC + sels minéraux: Aerosol Mass Spectrometer (AMS)



2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse du OC + sels minéraux: Aerosol Mass Spectrometer (AMS)



2.3. Techniques d'analyse chimique

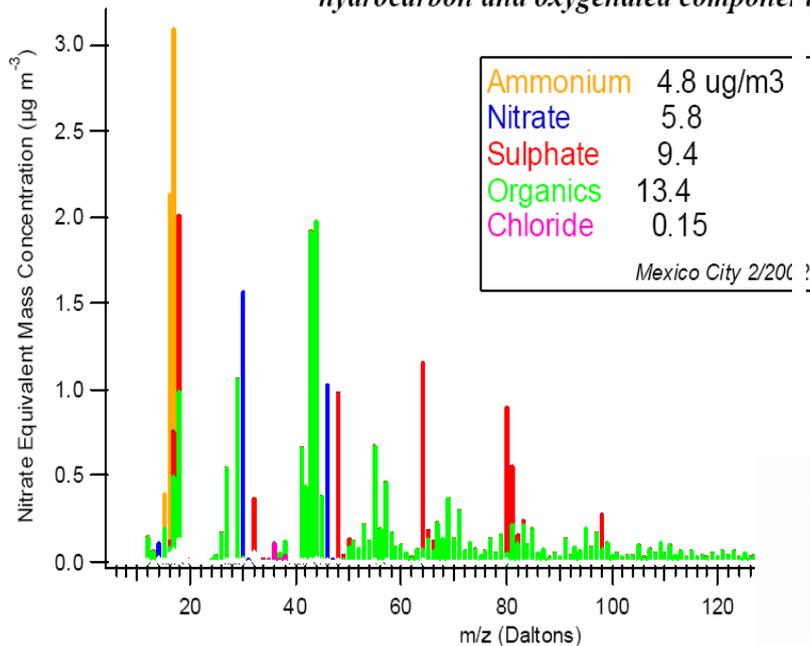
Analyse du OC + sels minéraux: Aerosol Mass Spectrometer (AMS)



2.3. Techniques d'analyse chimique

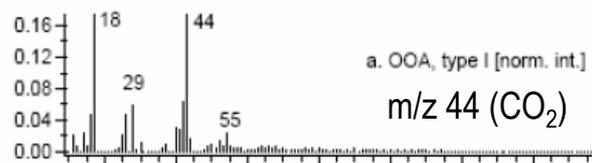
Analyse du OC + sels minéraux: Aerosol Mass Spectrometer (AMS)

Urban organic aerosol is a mixture of hydrocarbon and oxygenated compounds

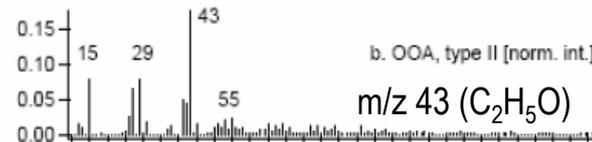


Possibilité de distinguer les sels minéraux, des espèces organiques

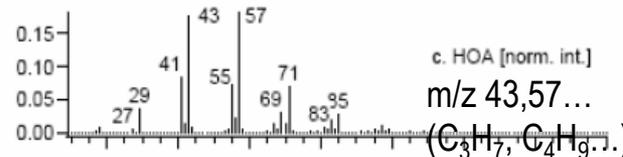
Par PMF: accès à la spéciation organique:



OOA Type I
m/z 44: fulvic acid-like



OOA Type II
m/z 43: less oxidized

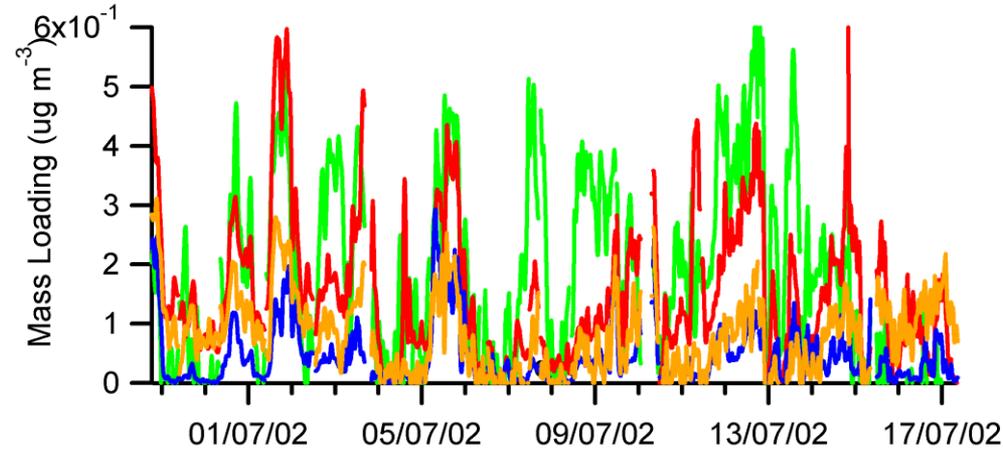


HOA m/z 43,57,...:
hydrocarbon (lube oil)

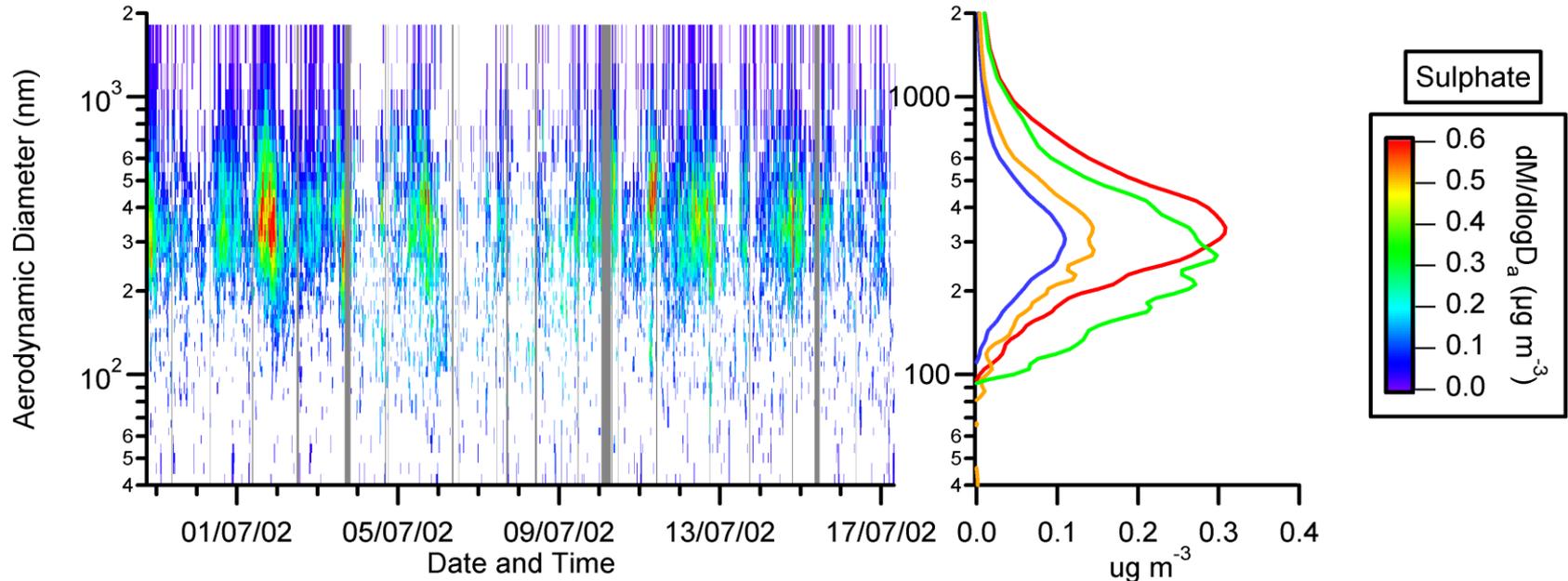
m/z (daltons)

2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse du OC + sels minéraux: Aerosol Mass Spectrometer (AMS)



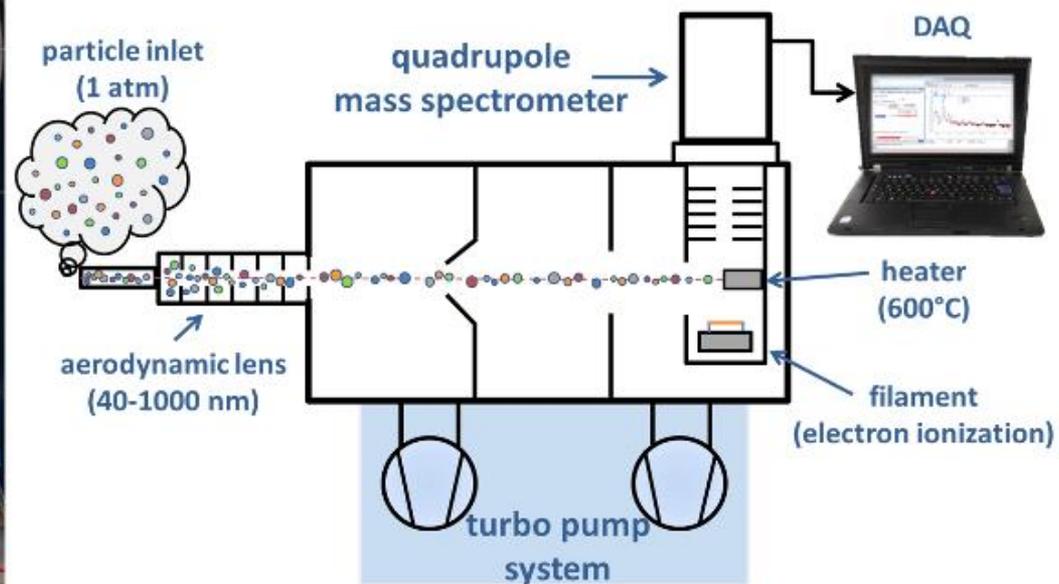
En général, système associé à un SMPS pour avoir la « masse totale » et la distribution en taille



2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse du OC + sels minéraux: Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)

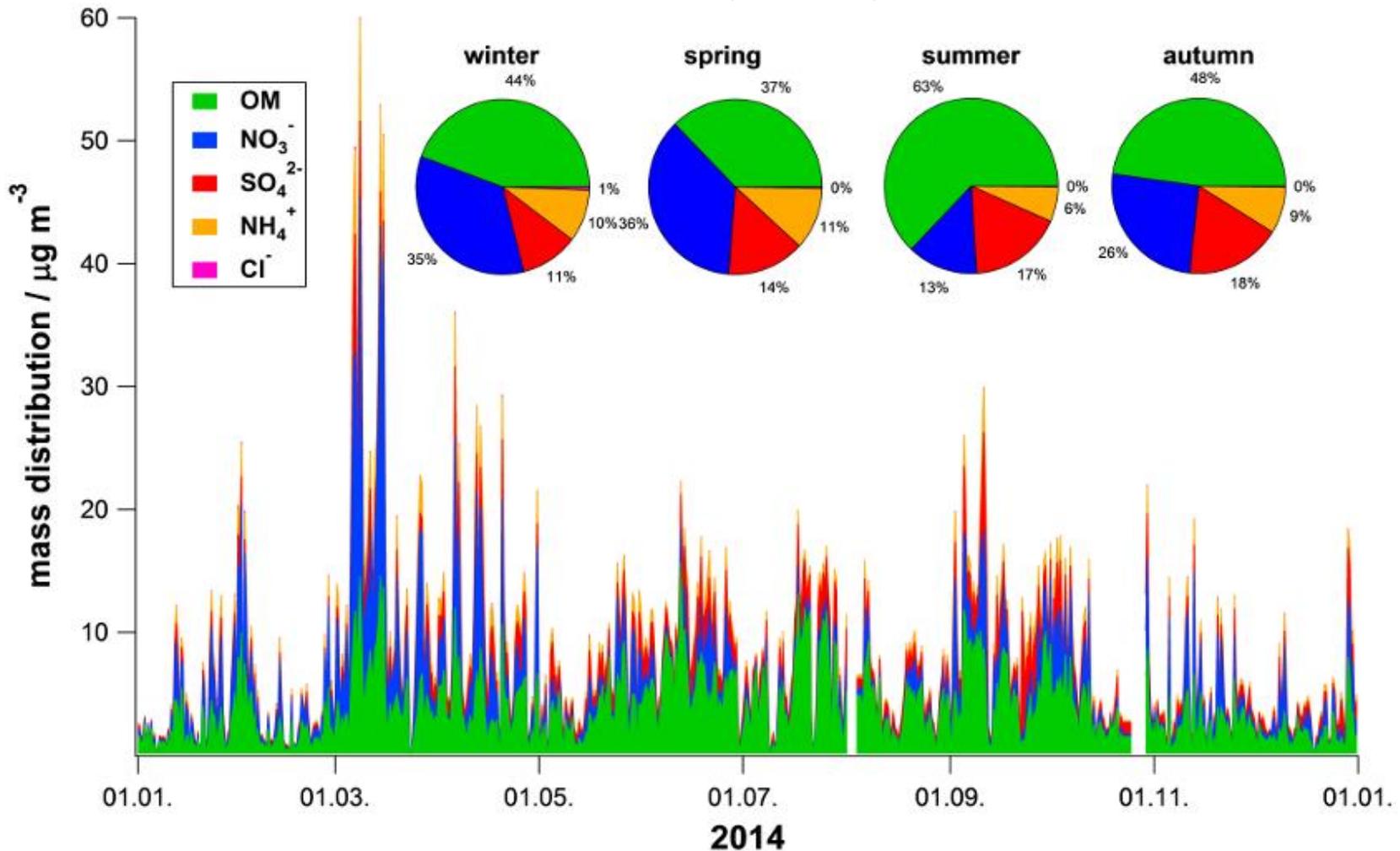
Même principe mais pas de distribution en taille possible et peu d'info sur le type d'organique



Nouvelle génération: ACSM-ToF → meilleure résolution

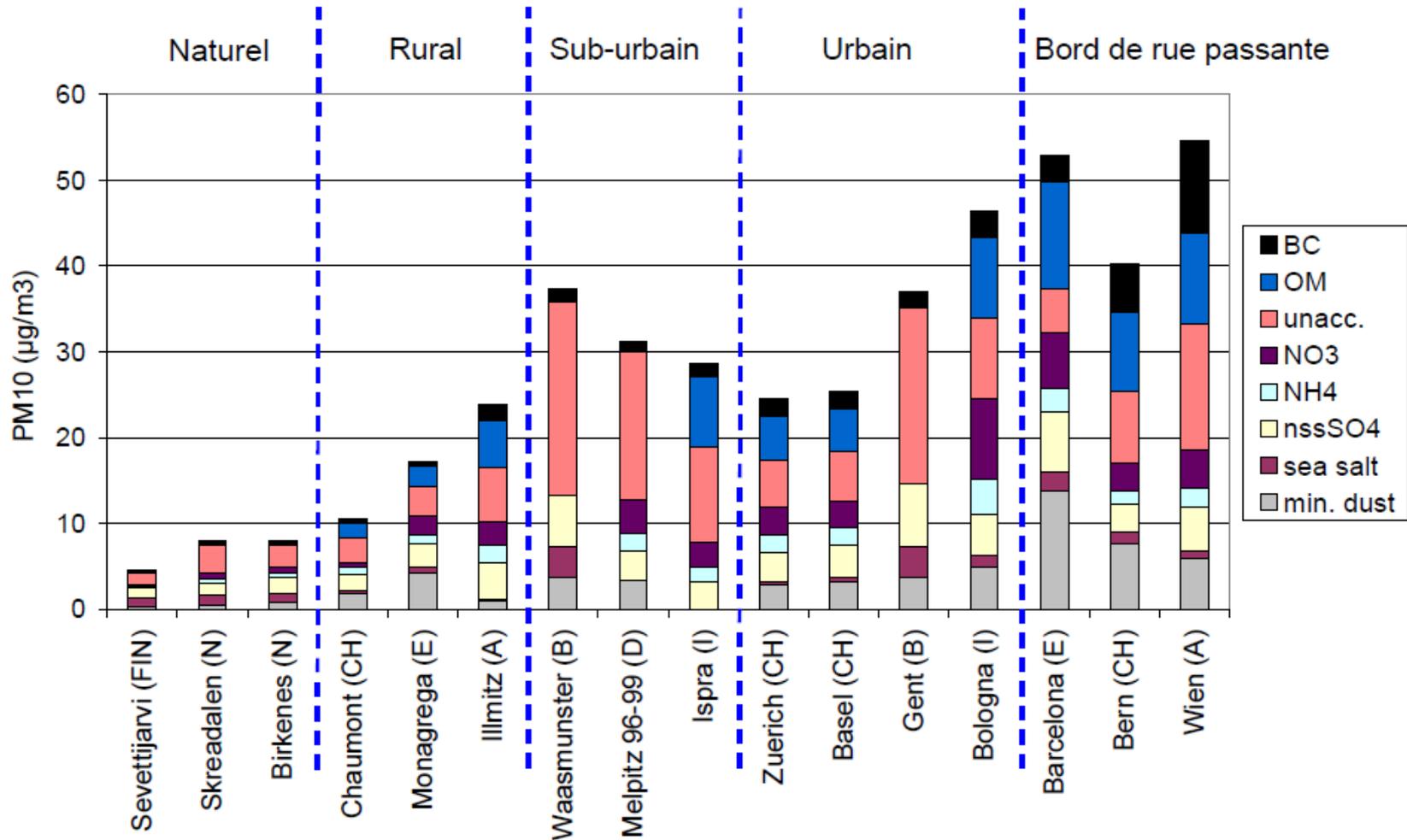
2.3. Techniques d'analyse chimique

Analyse du OC + sels minéraux: Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)



Au final....

Composition chimique moyenne annuelle en Europe



Il manque toujours une part et toujours mélange! (voir doc cours)

