

L'aérosol atmosphérique. Analyse de la composante organique

P. Masclet, V. Hoyau et J. Suarez

Laboratoire TEPE (Transferts et Effets des Polluants dans l'Environnement), Équipe LESAM (Études des Systèmes Atmosphériques Multiphasiques), ESIGEC - Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France

To study the global composition of atmospheric particulate matter, several complementary sampling and analytical techniques or methods are required. In this paper, we focus on how to carry out the characterization and determination of the organic component of these particles (sampling, sample treatment, analytical techniques, ...).

Un bilan complet de la composition particulaire nécessite de nombreuses techniques analytiques car aucune n'est universelle. Trois grands types de méthodes sont employés :

- méthodes relatives aux composés inorganiques ou organiques solubles dans l'eau,
- méthodes relatives aux espèces inorganiques peu ou non solubles telles que les métaux,
- méthodes relatives aux composés organiques.

La présentation des méthodes relatives aux composés inorganiques est effectuée par ailleurs. Nous détaillons ici les

méthodes propres à l'analyse de la matière organique particulaire [1,2].

Vue la diversité des composés chimiques constituant la matière organique particulaire (POM), les méthodes analytiques sont nombreuses et il n'existe aucune méthode répondant à tous les besoins. Dans tous les cas, la complexité de la matrice organique nécessite une séparation chromatographique préalable, et il n'est jamais possible, comme c'est parfois le cas avec la matière inorganique, d'effectuer directement une analyse sur le filtre lui-même. L'analyse de la matière organique reste donc longue et souvent délicate. La qualité des résultats est souvent inférieure à celle obtenue pour les métaux et les espèces inorganiques.

Prélèvement de la matière organique particulaire

Si l'on désire effectuer un bilan de la matière organique (spéciation complète), il est nécessaire d'utiliser des filtres et un système de pompage particuliers [3].

Filtres

Les filtres doivent être résistants aux solvants organiques puisque la récupération des composés organiques nécessite toujours une extraction aux solvants organiques. Les filtres classiques en cellulose (type Nucléopore) ne résistent pas à ces extractions et ne sont donc pas utilisables [4]. D'autre part, la nature et la texture du filtre doivent être telles que les artefacts chimiques doivent être limités lors du prélèvement. Ces artefacts sont des réactions chimiques se produisant directement sur le filtre. Ils peuvent être très importants si la matière organique est réactive avec les gaz et oxydants de l'atmosphère [5,6]. La surface collectrice du filtre doit donc être la plus inerte possible. Ce danger est beaucoup plus limité avec la matière inorganique souvent non ou peu réactive. La collecte des aérosols organiques est donc souvent assez délicate. Les filtres employés sont de deux sortes :

- **Filtres en fibre de verre**

On les appelle GF (glass fiber filters). Ils ont une porosité variable. La société Whatman commercialise des filtres de 5 tailles appelés GF/A à GF/F. Ces filtres ont une texture de tissu avec des fibres entrecroisées. Leur utilisation est aisée et leur perte de charge est assez limitée. Ces filtres se présentent généralement en feuilles dans lesquelles on découpe des filtres de taille appropriée. La propreté originelle de ces filtres est assez bonne. En pratique il faut cependant procéder à un lavage préalable avec les mêmes solvants que ceux utilisés pour l'extraction ultérieure. Ainsi, un lavage de 3 heures avec un mélange de cyclohexane et de dichlorométhane est recommandé pour l'analyse ultérieure de composés tels que les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) [7].

Ces filtres, pratiques d'emploi, ne sont pas totalement dépourvus d'artefacts.

- **Filtres en fibre de verre téflonnée**

Ces filtres sont analogues aux précédents mais la fibre de verre est individuellement enrobée d'une gaine de Téflon. La firme Pallflex commercialise ces filtres, uniquement sous forme de filtres de taille 8 pouces sur 10 pouces. La présence de Téflon limite très fortement les artefacts et l'utilisation de ces filtres est recommandée pour l'analyse des substances organiques réactives. Néanmoins l'emploi de ces filtres est plus délicat car les filtres sont fragiles et la perte de charge n'est pas négligeable. Enfin ces filtres sont en général sales et de longs lavages préalables sont nécessaires. On pratique souvent deux lavages de 48 heures avec deux mélanges successifs de solvants (cyclohexane-dichlorométhane-hexane puis méthanol-acétone). Malgré ces inconvénients, l'utilisation de ces filtres donne les meilleurs résultats. Elle est fortement recommandée pour l'analyse des aérosols en milieu peu pollué.

Matériel de prélèvement

Très généralement on emploie des HIVOL (high volume). Le système est constitué d'un porte de filtre conique dont la dimension est 8 × 10 inches (20 × 25 cm) (voir Fig. 1), d'une pompe à grand débit et d'un régulateur de débit par asservissement de la pompe. Classiquement le débit est de 70 m³ h⁻¹, mais l'interposition d'une cartouche, destinée à

collecter simultanément les gaz semi-volatils, placée entre le filtre et la pompe, crée une perte de charge et le débit descend alors à 30 ou 40 m³ h⁻¹.

Les concentrations habituelles d'aérosols en milieu urbain étant de 50 – 100 µg m⁻³, un prélèvement de 2 heures (140 m³) permet de collecter environ 10 mg d'aérosol soit 3 mg de matière organique, puisque cette fraction est souvent voisine de 30 %. Cette quantité permet de quantifier les divers composés organiques avec une précision suffisante. En milieu non pollué, tel que le milieu polaire ou le milieu océanique, les teneurs en aérosol ne dépassent pas 1 µg m⁻³, et un pompage prolongé (plusieurs jours) est souvent nécessaire. La définition temporelle est alors limitée.

Extraction de la matière organique

Après collecte sur les filtres, la matière organique doit être extraite à l'aide de solvants organiques polaires ou non polaires. Cette extraction s'effectue à reflux au Soxhlet ou par ultra-sons. L'extraction au Soxhlet est longue (plusieurs heures – en pratique de 3 à 48 heures), mais préserve l'intégrité de la matière organique. L'extraction aux ultra-sons est rapide (15 à 30 mn) mais peut casser certaines molécules fragiles.

La diversité des composés, notamment en ce qui concerne leur polarité ne permet pas l'utilisation d'un mélange unique de solvants. Dans la littérature toutes les combinaisons de solvants sont employées, mais on retrouve souvent un mélange d'un solvant polaire et d'un solvant non polaire [8]. Les solvants les plus employés sont l'hexane, le cyclohexane, le toluène, le dichlorométhane, l'acétone, le méthanol et l'acétonitrile. Le benzène, le CS₂, la pyridine, l'éther et le tétrachlorocarbène sont parfois employés.

Pour les HAP, on utilise l'extraction au Soxhlet pendant 3 heures à l'aide d'un mélange de cyclohexane et de dichlorométhane (1/2). Pour l'extraction des alcanes lourds on peut utiliser les ultra-sons avec de l'hexane. Dans de très rares cas on peut utiliser de l'eau additionnée (nitrates organiques). Depuis peu on utilise l'extraction à l'aide de fluide supercritique [9], mais cette technique prometteuse n'a pas encore été calibrée avec les méthodes classiques.

Après extraction, on élimine le solvant à l'aide d'un Rotavapeur puis d'un courant d'azote ultra-pur. Le résidu est repris par un solvant organique compatible avec l'analyse subséquente, souvent du méthanol. Celui-ci doit être miscible avec les solvants d'élution dans le cas d'analyse par chromatographie liquide.

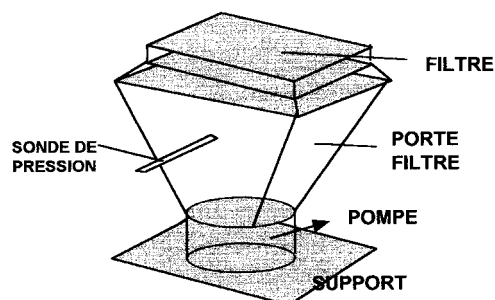


Figure 1. Système de prélèvement.

En général il n'est pas nécessaire d'effectuer une purification de l'échantillon, mais un fractionnement entre phase polaire et phase non polaire s'avère cependant souvent recommandable [10]. Certaines analyses demandent une préparation supplémentaire. Ainsi l'analyse des acides organiques nécessite une estérification méthyliée préalable. Comme elle est souvent accompagnée de pertes, la quantification des acides reste toujours délicate.

Le tableau I récapitule les méthodes de prélèvement de la matière organique particulaire.

Analyse de la fraction organique

L'extrait est analysé par différentes méthodes chromatographiques couplées à des détecteurs spécifiques ou universels [11].

Suivant le poids moléculaire on emploie la chromatographie gazeuse (CG) ou la chromatographie liquide (CLHP). Pour les composés de poids moléculaire supérieur à 200, on utilise fréquemment la CLHP. Pour les composés plus légers et non thermodégradables on utilise la CG.

Chromatographie liquide

La CLHP est couplée à un détecteur à fluorescence ou à un détecteur UV. Dans le premier cas la sensibilité et la sélectivité sont très bonnes mais cette méthode exige que les composés soient fluorescents. Ainsi, les HAP sont mesurés par CLHP en phase inverse avec détection fluorimétrique à longueur d'onde variable. La sensibilité de la méthode est telle (sensibilité de l'ordre du picogramme) que l'analyse des HAP dans les aérosols polaires est possible [7]. La méthode très sélective ne nécessite pas de préfractionnement

car seuls les HAP sont fluorescents (voir chromatogrammes Figs. 2 et 3).

Cette méthode est précise mais nécessite un étalonnage fréquent. Cette méthode est aussi employée pour doser les dérivés nitrés des HAP. Comme ces composés ne sont pas fluorescents, on les réduit en dérivés aminés fluorescents (« dérivation »).

Dans le cas le plus général, on emploie un détecteur UV mais la méthode est moins sélective et moins sensible. Elle reste plus utilisée en pharmacie et en chimie que pour l'analyse des aérosols atmosphériques.

Chromatographie gazeuse

La CG est couplée soit à un détecteur FID (flame ionization detection), soit à un détecteur à capture d'électrons (EC), soit à un spectromètre de masse. La dernière méthode est la meilleure bien que la plus coûteuse. Cependant, dans bien des cas précis, on peut employer les autres types de détecteurs.

Ainsi les pesticides adsorbés sur les aérosols et les PCB sont facilement dosés par CG couplée à un détecteur à capture d'électron (source radioactive en Ni_{63}) ou à un détecteur thermoionique. Les alcanes peuvent être détectés par CG couplée à un FID. Ces détecteurs sont fiables et sensibles mais ne permettent pas l'identification des composés, et il subsiste parfois des interférences ou des confusions. Dans ce cas le recours à la spectrométrie de masse est obligatoire.

La CG Couplée à la spectrométrie de masse

Cette méthode est couramment employée car elle permet l'identification sans ambiguïté de la plupart des composés organiques particuliers [12]. Néanmoins leur quantification reste parfois délicate même avec l'emploi d'étalons internes

Tableau I. Méthodes de prélèvement de la matière organique particulaire.

Composé	Filtres	Méthode de préparation	Remarques
HAP	Fibre de verre 3 heures (cyclohexane + dichlorométhane)	Extraction Soxhlet	Pas de préséparation
PCB	Fibre de verre (solvants polaires)	Extraction ultra-sons	Préséparation
Nitro HAP	Téflon 48 heures	Extraction Soxhlet- en amino HAP	Dérivation
Hydrocarbures Aliphatiques	Fibre de verre	Extraction hexane 48 heures	Purification
Hydrocarbures Aromatiques	Téflon	Extraction toluène	Pas de préséparation
Acides Organiques	Téflon	Extraction méthanol + acétone	Estérification

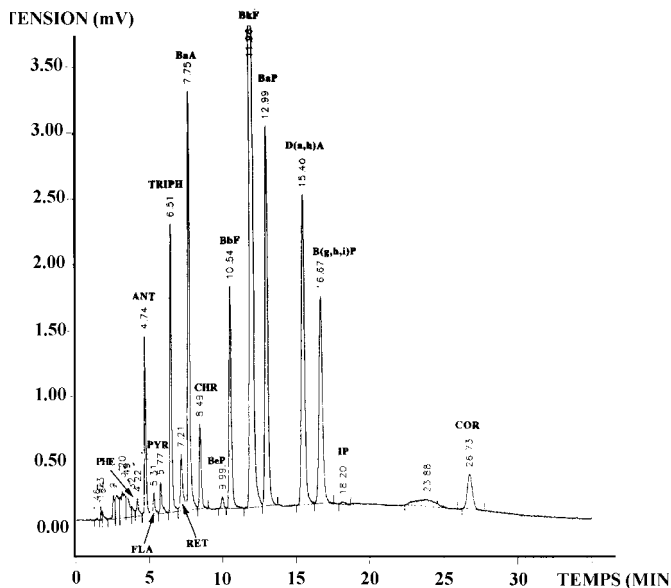


Figure 2. Chromatogramme HPLC d'HAP étalons (16 HAP recommandés par l'EPA).

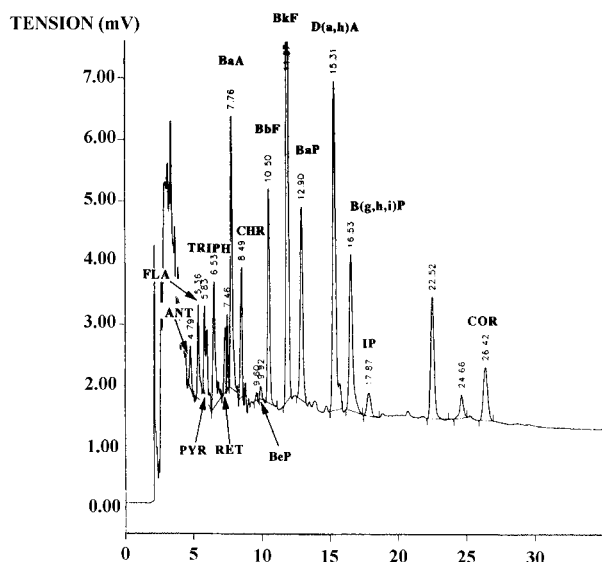


Figure 3. Chromatogramme HPLC d'HAP présents dans un aérosol urbain collecté à Grenoble (1996).

et de standards. L'identification s'effectue à l'aide de la bibliothèque de spectres de masse habituellement fournie avec l'appareil. Le spectromètre de masse est le plus souvent du type quadripolaire. Cependant ces bibliothèques ne sont pas complètes en ce qui concerne l'aérosol atmosphérique et l'on doit souvent avoir recours à l'emploi de standard. Encore faut-il connaître au préalable la famille chimique à laquelle appartient le composé supposé (voir chromatogrammes Figs. 4 et 5).

Une analyse d'une heure est suffisante pour identifier les composés mais l'exploitation des chromatogrammes et des spectres de masse reste très longue et il ne s'agit absolument pas d'une analyse de routine, comme on le prétend parfois. La sensibilité est de l'ordre du ng m^{-3} ; elle est donc suffi-

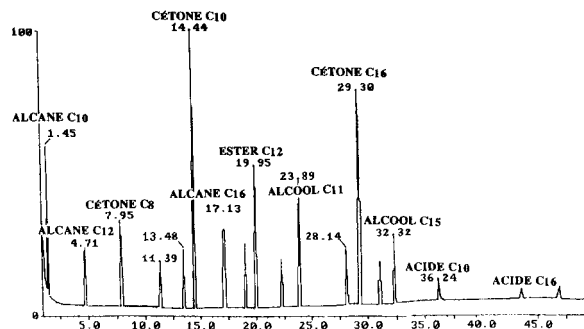


Figure 4. Chromatogramme d'ions (spectrométrie de masse) des composés organiques susceptibles d'être présents dans un aérosol atmosphérique (étalons).

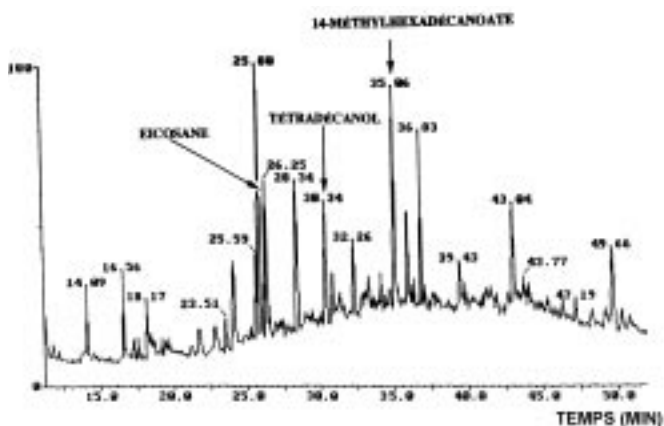


Figure 5. Chromatogramme d'ions (spectrométrie de masse) des composés organiques présents dans un aérosol atmosphérique prélevé au Groenland en 1995.

sante pour l'analyse des aérosols urbains ou ruraux. Elle est souvent limitée pour l'analyse des aérosols de fond. Le tableau II récapitule les méthodes d'analyse de la matière organique particulaire.

Conclusion

La détermination de la matière organique particulaire nécessite encore presque toujours une extraction préalable longue et coûteuse. Il en résulte des manipulations parfois dangereuses et des pertes.

L'analyse de la fraction organique particulaire est délicate et nécessite une grande variété de techniques. Comme les composés organiques sont présents souvent à l'état d'ultra-traces, elle nécessite l'emploi d'appareils très sensibles et beaucoup de soins lors des différentes étapes du protocole. Afin d'éviter les pertes supplémentaires, il est préférable, dans la mesure du possible, d'éviter les préfractionnements, donc d'utiliser des méthodes sélectives. Les méthodes sensibles et sélectives sont rares et en pratique, seules la CLHP avec détection fluorimétrique pour la mesure des HAP et la GC couplée à un détecteur à capture d'électrons pour la mesure des pesticides et PCB sont vraiment des méthodes

Tableau II. Méthodes d'analyse de la matière organique particulaire.

Famille chimique	Méthode analytique
HAP	CLHP + Fluorescence UV
Alcanes	CG + Spectrométrie de masse
Alcools	"
Esters	"
Acides	"
PCB	CG + Capture d'électrons
Pesticides	"

quantitatives. Pour les autres composés organiques on doit souvent employer la spectrométrie de masse qui est une méthode d'identification très fiable mais encore peu adaptée à la mesure des concentrations exactes. D'autres approches commencent à porter leurs fruits. C'est le cas par exemple de la microscopie électronique à balayage avec une sonde Raman laser ou de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier travaillant en réflexion, qui sont des méthodes non destructives permettant de travailler directement sur le filtre. Mais ces méthodes sont très coûteuses et donc loin d'être des méthodes de routine.

Références

1. Aceves, M.; Grimalt, J. O. *J. Chromatogr. A* **1993a**, 655, 133-140.
2. Aceves, M.; Grimalt, J. O. *Atmospheric Env.* **1993b**, 27B, 251-263.
3. Peltonen, K.; Kuljukka, T. *J. Chromatogr. A* **1995**, 710, 93-108.
4. Abas, M. R. B.; Simoneit, B. R. T.; Elias, V.; Cabral, J. A.; Cardoso, J. N. *Chemosphere* **1995**, 30 (5), 995-1015.
5. Broström, E.; Grennfelt, P.; Lindskog, A. *Atmospheric Env.* **1983**, 17, 601-605.
6. Lindskog, A. *Env. Health Perspect.* **1983**, 47, 81-84.
7. Masclet, P.; Hoyau, V. *Analisis* **1994**, 22, 31-33.
8. Griest, W. H.; Caton, J. E. *Handbook of PAH*; Marcel Dekker, NY, 1983; p 95-148.
9. Richards, M.; Campbell, R. M. *LC GL Intl.* **1987**, 4 (7), 33-36.
10. Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Zacchei, P.; Miguel, A. H.; de Castro Vasconcellos, P. *J. Geophys. Res.* **1996**, 101, 19 567-19 581.
11. Rogge, W. F.; Mazurek, M. A.; Hildemann, L. M.; Cass, G. R. *Atmospheric Env.* **1993**, 27A, 1309-1330.
12. Simoneit, B. R. T.; Sheng, G.; Chen, X.; Fu, J.; Xu, Y. *Atmospheric Env.* **1991**, 25A (10), 2111-2129.