CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES PARTICULES ET DE LA PHASE GAZEUSE ÉMISES PAR UN MOTEUR MONOCYLINDRE À ESSENCE

D. Duca*, Y. Carpentier, M. Vojkovic, C. Pirim and C. Focsa

Université de Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Lille F-59000, France
*Courriel de l'orateur : dumitru.duca@univ-lille.fr

TITLE

Chemical characterization of the particulate and gas phase emissions of a gasoline single cylinder engine

RESUME

Les émissions générées par la combustion sont constituées à la fois de particules et d'espèces en phase gazeuse, toutes deux ayant une influence majeure sur la chimie de l'atmosphère et la santé de la population. La toxicité et la réactivité de ces émissions sont déterminées par leur composition chimique. Par conséquent, pour comprendre l'impact des émissions de combustion, il est nécessaire d'obtenir leur caractérisation chimique, en particulier la répartition des espèces volatiles entre les particules et la phase gazeuse. Dans cette étude, nous utilisons une nouvelle méthode d'échantillonnage couplée à une approche analytique basée sur la spectrométrie de masse pour caractériser les phases particulaire et gazeuse des émissions produites par un moteur monocylindre à essence. Les deux phases sont collectées avec un système à deux filtres: le premier filtre retient les particules tandis que la phase gazeuse passe et est collectée sur le second filtre grâce à une couche de charbon actif le recouvrant. Tous les échantillons sont ensuite caractérisés avec un spectromètre de masse (Two step laser mass spectrometer, L2MS) et diverses techniques statistiques sont utilisées pour mettre en évidence les différences entre les échantillons. Nous avons pu déterminer l'impact du régime moteur et des systèmes de post-traitement (catalytic stripper) sur la chimie des particules et de la phase gazeuse.

ABSTRACT

Combustion produces both particulate and gas phase emissions that have a major influence on the atmospheric chemistry and human health. The toxicity and reactivity of these emissions is determined by their chemical composition. Therefore, to fully understand the impact of combustion by-products their detailed chemical characterization is required, including the partitioning of volatile species between the particulate and gas phase. In this study, we use a new sampling method coupled to a mass spectrometry based analytical approach to fully characterize both particulate and gas phase emissions of a gasoline single cylinder engine. The two phases are collected using a two-filter system - the first filter retains the particles while letting through the gas phase which is collected on the second filter, covered with activated carbon. All samples are then characterized with a two-step laser mass spectrometer (L2MS) and various statistical procedures are used to explain the differences between the samples. We were able to determine the impact of the engine regime and after-treatment systems (catalytic stripper) on the chemistry of both particulate and gas phase.

MOTS-CLÉS : particules et phase gazeuse, émissions des moteurs à essence, spectrométrie de masse /
KEYWORDS: particulate and gas phase, gasoline engine emissions, mass spectrometry

1. CONTEXTE

La combustion est la plus grande source anthropique de particules solides ayant un impact direct et indirect sur le climat et la santé. La phase gazeuse, également produite par combustion, est toute aussi importante car elle contient un grand nombre d'espèces volatiles, potentiellement réactives et toxiques. Pour bien comprendre le comportement (par exemple la réactivité) et prévoir l'impact global des émissions générées par la combustion, une caractérisation chimique complète (c'est-à-dire la composition de leurs deux phases – particulaire et gaz) est nécessaire. De plus, étant donné que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), connus pour leurs effets cancérogènes et mutagènes, sont les précurseurs moléculaires des particules générées par la combustion (suie). Ainsi, les informations relatives à leur présence sur les particules ou en phase gazeuse contribueront également à mieux comprendre le processus de combustion et, par la suite, le mécanisme de formation des particules de suie.

Dans ce travail, nous utilisons une nouvelle méthode de séparation et d'échantillonnage simultanés des particules et de la phase gazeuse pour étudier les émissions d'un moteur monocylindre à essence. Les résultats de spectrométrie de masse montrent les différences et les similitudes dans la composition chimique de la phase particulaire et gazeuse, ainsi que l'influence des systèmes de post-traitement (catalytic stripper, CS).

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2020-19780 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

2. MÉTHODOLOGIE

Les émissions générées par la combustion qui sont étudiées dans le cadre de ce travail ont été produites par un moteur monocylindre à essence à injection directe. L'échantillonnage de ces émissions a été réalisé avec et sans le système de post-traitement (CS). La séparation et l'échantillonnage des particules et de la phase gazeuse ont été réalisés avec un système contenant deux filtres en fibre de quartz, Figure 1 (Ngo et al., soumis). Le premier filtre (avant) est utilisé pour collecter les particules. La phase gazeuse, quant à elle, passe et est capturée sur le deuxième filtre (à l'arrière) recouvert d'une couche de charbon actif. Les deux phases ont ensuite été caractérisées par la technique de désorption et ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (Two step laser mass spectrometer, L2MS). Grâce à l'étape d'ionisation par résonance, cette technique est particulièrement bien adaptée à la détection des HAP (avec une limite de détection de l'ordre de l'attomole) et permet également la détection sélective de différentes classes chimiques, telles que les aliphatiques et les (poly)aromatiques, lorsque différentes longueurs d'onde d'ionisation sont utilisées (Faccinetto et al., 2011).

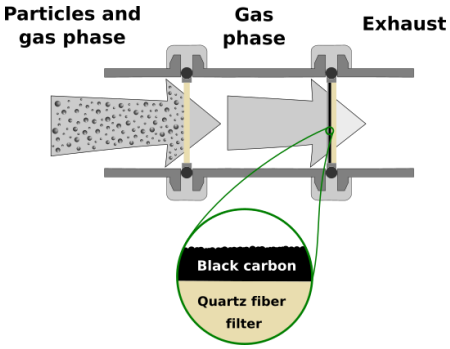

Figure 1. Représentation schématique du système d'échantillonnage

Des techniques statistiques d'analyses multivariées sont utilisées pour extraire toutes les informations contenues dans les spectres de masse complexes. Des techniques telles que l'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse en grappes hiérarchique (AHC) permettent de mettre en évidence les différences, ainsi que les similitudes, entre les compositions chimiques de différents échantillons (Duca et al., 2019, Irimiea et al., 2018). Ces variations peuvent être attribuées à certaines espèces chimiques, permettant une séparation nette entre les particules et la phase gazeuse.

3. RÉSULTATS ET CONCLUSION

L'analyse par spectrométrie de masse associée à des procédures statistiques a montré une nette séparation entre la phase particulaire et la phase gazeuse. Les composés aromatiques volatils, dont la masse est inférieure à m/z 178, sont principalement présents en phase gazeuse. Les espèces non volatiles (m/z> 242) ne sont présentes qu'en phase particulaire, tandis que les espèces aromatiques semi-volatiles (m/z 178 - 242) sont présentes dans les deux phases, Figures 2 et 3.

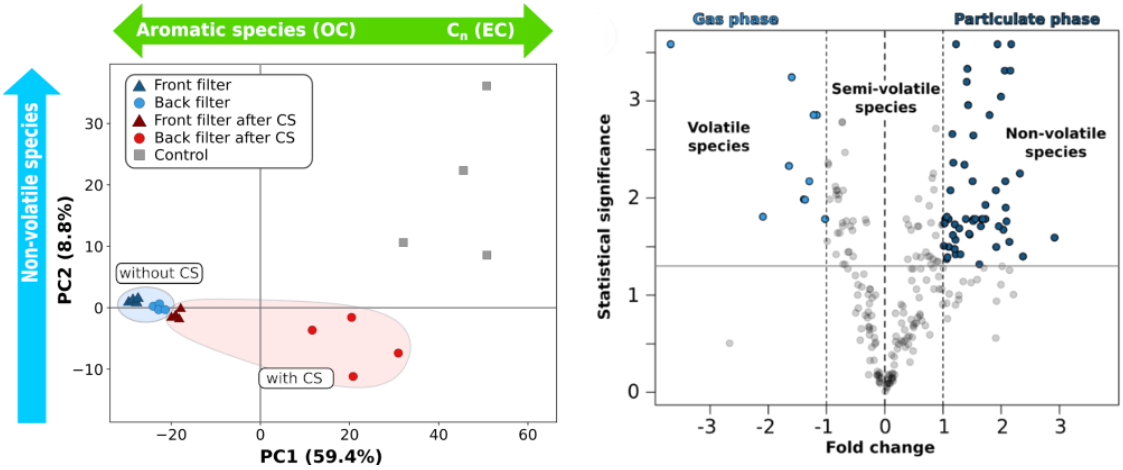

Figure 2. À droite - Comparaison entre les particules et la phase gazeuse échantillonnée avec et sans le système de post-traitement obtenu avec AHC. Gauche - Graphique du volcan montrant l'expression différentielle des espèces chimiques dans les émissions de combustion échantillonnées sans système de post-traitement. La signification statistique (axe Y) représente le logarithme de la valeur p, calculée avec le modèle ANOVA.

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2020-19780
Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

Après passage au travers le système de post-traitement (CS), le signal absolu correspondant aux espèces organiques généré par les deux phases est environ 7 fois plus petit qu'initialement, Figure 2. Pour les particules, la contribution des agglomérats de carbone (C_n^+, espèce marqueur du carbone élémentaire, EC) augmente considérablement, ce qui indique la diminution de la contribution du carbone organique (OC). De plus, les particules échantillonnées après le stripper contiennent plus d'espèces oxygénées et azotées qui peuvent être liés aux procédés d'oxydation dans ce dernier.

La phase gazeuse est la plus affectée; aucune espèce organique ne contribue de manière statistiquement significative au spectre de masse de la phase gazeuse après le stripper, Figure 2. Seuls les clusters de carbone sont détectés (signal provenant du substrat carboné) ce qui signifie que le système de post-traitement enlève la majorité des espèces organiques de la phase gazeuse.

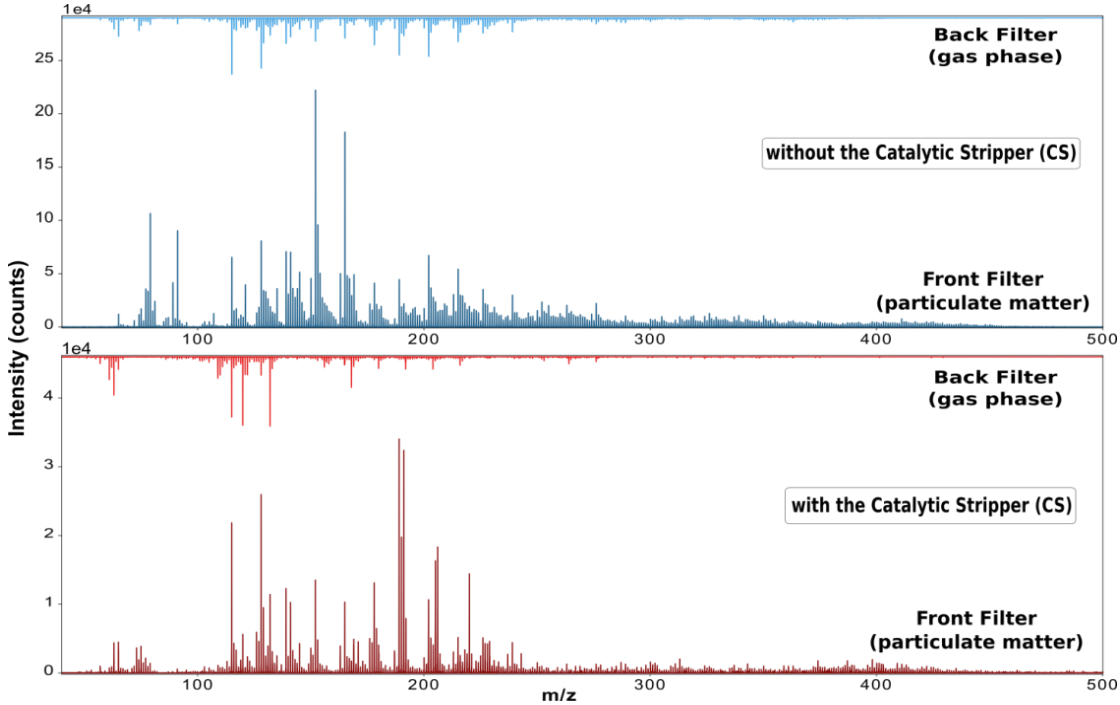

Figure 3. Spectres de masse des particules et de la phase gazeuse échantillonnés avec (panneau supérieur) et sans système de post-traitement (panneau inférieur).

Ce travail a été soutenu par le projet Horizon 2020 de la Commission européenne PEMs4Nano sous la subvention H2020 # 724145.

References

Duca D. et al. (2019), "On the benefits of using multivariate analysis in mass spectrometric studies of combustion-generated aerosols", Faraday Discussions, 218, pp. 115–137

Irimiea C. et al., (2018), "A comprehensive protocol for chemical analysis of flame combustion emissions by secondary ion mass spectrometry", Rapid Comunications in Mass Spectrometry, 32, pp. 1015–1025

Faccinetto A. et al. (2011), "Progress toward the Quantitative Analysis of PAHs Adsorbed on Soot by Laser Desorption/Laser Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry", Combustion and Flame, 158, pp. 227–239

N go et al., "Chemical discrimination of the particulate and gas phases of miniCAST exhaust using a two-filter collection method ", submitted to Atmospheric Measurement Techniques