

## Note technique

*Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement*

### **ÉVALUATION DU POTENTIEL TECHNIQUE ET SCIENTIFIQUE DES ANALYSEURS EN CONTINU DE MÉTAUX DANS LES PM<sub>10</sub> PAR FLUORESCENCE X**

L. Alleman (LCSQA/Mines Douai)

#### **SYNTHÈSE**

Les instruments de mesures automatiques de la composition chimique des particules atmosphériques (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>) permettent une caractérisation avec une plus grande résolution temporelle que les méthodes par prélèvement sur filtres suivi d'une analyse au laboratoire. C'est notamment le cas pour les ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) et Aethalomètres (analyses du Black Carbon) actuellement mis en œuvre par les AASQA sur le territoire national. La méthode de mesure automatique et en continu par Fluorescence X présentée dans cette note pourrait avantageusement compléter ces méthodes car elle permet la caractérisation d'un large panel d'éléments métalliques non mesurés par les instruments précités.

Les premiers résultats issus des différents instruments actuellement commercialisés sont encourageants pour un certain nombre d'éléments métalliques majeurs (K, Cu, Zn, Pb, Mn, Fe, ...) mais des essais plus poussés devraient être entrepris pour mieux évaluer les limites techniques et les contraintes (coût d'achat et d'exploitation, moyens humains, limite de détection, justesse de mesure, incertitudes, ...) de cette technique.

L'application la plus adaptée pour ce type d'instrument paraît être la caractérisation chimique et l'identification de sources de pollutions particulières par l'implémentation des données ainsi recueillies dans des modèles de type source-récepteurs (PMF, ME-2, ...) en complément des mesures par ACSM et Aethalomètre. L'utilisation d'un analyseur par Fluorescence X pour un suivi en continu des métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) n'est pas conseillée du fait de limites de détection insuffisantes, notamment pour l'As et le Cd. Les éventuelles contraintes liées à la réglementation nationale relative à l'utilisation de sources de rayonnements ionisants sont à prendre en considération.

## 1. CONTEXTE

---

Dans le cadre de la surveillance et de la caractérisation de la composition chimique des particules atmosphériques (PM<sub>10</sub>), les instruments de mesures automatisés présentent un intérêt particulier en cela qu'ils permettent un suivi avec une plus grande résolution temporelle que les méthodes par prélèvement sur filtres (typiquement journalier). De plus, la caractérisation quasi immédiate permet d'obtenir une information directe sur la composition chimique des particules, donc sur les éventuels dépassements de seuils et sur leurs sources d'émissions. Ces instruments sont susceptibles de limiter à la fois le coût des analyses et de la main d'œuvre tout en apportant des informations supplémentaires notamment lorsqu'ils sont couplés à de la modélisation et du traitement statistique. En effet, ces données peuvent être intégrées dans des modèles de type source-récepteurs (ex : US EPA PMF 5.0) qui, sans connaissance a priori des sources impactant la qualité de l'air du site de mesure, vont permettre d'identifier et de quantifier la contribution relative des principaux émetteurs. Cela permet d'évaluer à la fois l'exposition des populations mais aussi l'efficacité des politiques de réduction des émissions dans le cas de sources locales.

Ces modèles statistiques se basant sur des grands jeux de données, les instruments de mesures automatiques sont mieux adaptés que des méthodes classiques faisant intervenir une collecte sur filtres puis une analyse a posteriori en laboratoire plusieurs semaines après l'évènement. Ainsi, les ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) et Aethalomètres (analyses du Black Carbon), en cours de déploiement sur le territoire français (cf programme CARA) ont été choisis pour la caractérisation en continu, en raison de leur robustesse, leur grande autonomie et leur fréquence d'acquisition (Note LCSQA : métrologie des particules ; INERIS-DRC-11-118212-13898A).

Cependant, les instruments précités sont essentiellement tournés vers la caractérisation de la fraction organique et des sels inorganiques (nitrate, sulfate, ammonium, chlore, potassium), issus de particules primaires et secondaires. Il manque donc un instrument capable de mesurer les éléments inorganiques tels que les métaux, en continu et de manière automatique. En effet, les éléments métalliques sont connus pour être de bons traceurs conservatifs des émissions de particules primaires anthropiques (industrie, trafic automobile, chauffage, production d'énergie, ...) ou naturelles (sels marins, érosion des sols, volcans, ...).

La technique de fluorescence X est déjà largement employée pour l'analyse des éléments traces dans les PM<sub>10</sub> collectées sur filtres (prélèvement à bas débit pendant 24h) dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air dans d'autres pays européens (ex : Belgique).

En France, la méthode est décrite dans la norme X43-027 (1993) « Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination du plomb dans les aérosols - Spectrométrie de fluorescence X ».

Elle a également été évaluée au niveau européen en termes d'étalonnage et d'incertitude dans le JRC Scientific and Technical Report (Yatkin et al., 2011) pour la surveillance de l'As, Cd, Ni et Pb ainsi que pour le Cu, Cr, Zn, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Mo, Si, Cl, K, S, Co, Sr, Br, Ti, Sn, Sb.

Cette méthode, non destructive et relativement sensible, est également rapide (aucune préparation ou extraction de l'échantillon) et ne nécessite aucun réactif ou gaz pour son fonctionnement, ce qui en fait un bon candidat pour des instruments de terrain.

Cette technique est donc mise en œuvre depuis quelques années sur des appareils de mesure combinant à la fois la partie prélèvement et l'analyse des éléments métalliques en direct sur des sites de surveillance de la qualité de l'air. Ces instruments automatiques actuellement sur le marché sont largement basés sur la méthode EPA Method IO3.3 – Determination of Metals in Ambient PM using XRF spectroscopy (1999) faisant partie du « *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air* » (EPA/625/R-96/010a).

Les principales applications potentielles pour ce type d'instrument sont la surveillance de la qualité de l'air en proximité industrielle, l'étude des sources notamment en lien avec des mesures de vitesse et de direction de vent, la mise en évidence de pics de pollutions et la gestion des risques et des situations d'urgence.

## 2. INSTRUMENTS AUTOMATISÉS DE MESURES DES MÉTAUX PAR FLUORESCENCE X

Il existe à notre connaissance 4 instruments (Figure 1) de mesures automatiques commerciaux permettant l'analyse des éléments métalliques en continu mettant en œuvre la technique de fluorescence X :

- Le EHM-X100 de la société chinoise SkyRay qui a fait l'objet d'essais sur le site de Rive-de-Gier entre janvier et mars 2014 par Air Rhône-Alpes dans le cadre du projet AS3 (ARIA SKYRAY Supervision System) en partenariat avec ARIA Technologies.
- Le PX 375 de la société japonaise HORIBA dont le développement vient d'être finalisé et qui sera mis sur le marché en 2016, sur lequel des essais ont pu être menés par Mines Douai et par Air Lorraine sur le site de Metz en juin-juillet 2015.
- Le Xact 625 de la société américaine Cooper Environmental qui n'a pas encore été testé en France et qui doit être remplacé par le modèle Xact 630 plus compact courant 2016.
- Le AMMS-100 (Atmospheric Metal Monitoring System) de la société chinoise Focused Photonics Inc. qui n'a pas encore été testé en France.



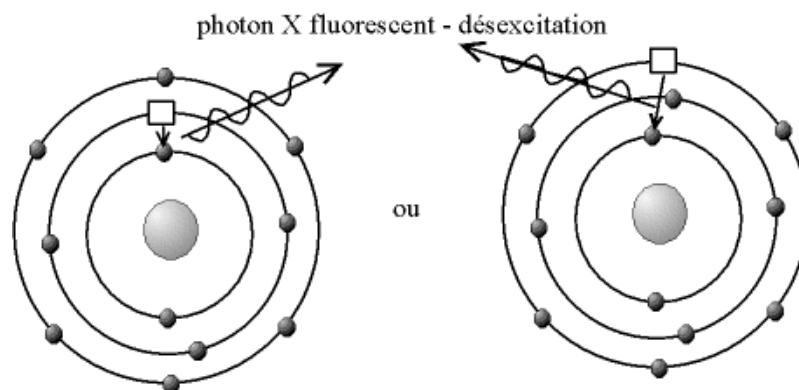
**Figure 1 : Photos du EHM-X100 (SKYRAY Instrument), du Xact 625 (Cooper Environmental), du PX 375 (Horiba) et du AMMS-100 (Focused Photonics Inc.) de gauche à droite respectivement**

Ces instruments sont basés sur le principe d'une collecte de particules par l'intermédiaire d'une tête de prélèvement (PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2,5</sub>) à un débit de 1 m<sup>3</sup>/h déposées sur une bande filtrante en téflon pendant une durée ajustable comprise habituellement entre 1 et 4 heures. Des prélèvements plus courts (10 mn) ou plus longs (24h) sont également possibles sur certains instruments. Ils sont généralement équipés d'un capteur de température et de pression et d'un débitmètre permettant de maintenir un débit d'air constant. Le spot de particules ainsi créé est déplacé de quelques centimètres sous une source de rayonnement X en vue de l'analyse (Fluorescence X) d'un certain nombre d'éléments préalablement sélectionnés et étalonnés. Pendant ce temps, un nouvel échantillon est collecté sur un nouveau spot de la bande filtrante.

## 2.1 Principe de la Fluorescence X à Energie Dispersive

La ED-XRF (Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry) permet l'identification et la quantification d'un élément en mesurant son énergie et intensité d'émission des rayons X caractéristiques. Le nombre et l'intensité des rayons X produits à une énergie donnée fournissent la quantité de l'élément présent rapporté à un étalonnage.

Un tube à rayons X émet un rayonnement (15 à 50 keV) sur son anode en métal (élément lourd tel que le Rhodium ou le Palladium) qui va réémettre des photons (raie K $\alpha$ ) ayant une énergie suffisante pour exciter les atomes que l'on cherche à détecter.



**Figure 2 : Principe de la désexcitation par fluorescence X**

La source permet d'éjecter des électrons de cœur, proches du noyau, qui seront remplacés par des électrons d'une couche plus lointaine (Figure 2), induisant de fait l'émission de photons X (émission secondaire) de longueur d'onde plus élevée que l'excitation originale et caractéristique du métal à doser. Les photons X sont alors captés par un détecteur solide, tel qu'un semi-conducteur de silicium dopé au lithium (détecteur Si(Li)).

## 2.2 Caractéristiques générales de ces instruments

Cette méthode par énergie dispersive (EDXRF) permet l'acquisition d'un spectre entier tel que de nombreux éléments peuvent être détectés en quelques minutes ou quelques heures. Ces instruments sont à priori capables de mesurer une 30<sup>aine</sup> d'éléments métalliques simultanément (Pb, Cd, Hg, As, Cr, Cu, Zn, Ni, Ba, Fe, Ag, Se, Br, Te, Sb, Sn, Ti, Co, Mn, Pd, Tl, Sc, Mo, V, Cs, Ga, Ca, K, Sr, Cl, ...) avec des limites de détection allant de quelques pg/m<sup>3</sup> au µg/m<sup>3</sup> selon les éléments, les temps de prélèvement (10 mn à 24 h) et les temps de mesures considérés (inférieur au temps de prélèvement). A noter que, plus les temps de collecte et de mesure sont élevés, plus la limite de détection sera basse et permettra de visualiser de faibles teneurs en éléments métalliques. Toutefois, une quantité trop importante de particules déposées sur le filtre peut induire une distorsion liée à l'absorption des rayonnements X primaires et secondaires au sein de l'échantillon. Une charge en PM trop faible peut également entraîner un rapport signal/bruit trop faible. On considère que la charge minimale est de l'ordre de 10-15 µg/cm<sup>2</sup> et la charge optimale autour de 150 µg/cm<sup>2</sup>.

Les appareils sont étalonnés en usine pour les différents éléments à mesurer (procédure relativement longue) et présentent généralement une bonne stabilité dans le temps si aucune intervention sur l'instrument n'est effectuée (ex : changement du tube de rayon X). Certains instruments sont munis d'un système d'étalonnage interne (longueur d'onde et énergie, débit d'air), opération effectuée quotidiennement (durée de 30 mn à 1 heure) et généralement la nuit (Xact 625). D'autres (Horiba) ne préconisent qu'une validation par étalonnage externe à partir de filtres de référence certifiés (NIST). De même, l'étalonnage du débit d'air filtré peut être contrôlé avec un régulateur de débit massique (correction avec capteurs de pression et température). La bande filtrante doit être changée toutes les 1 à 12 semaines environ selon les instruments et la fréquence de prélèvement.

A noter que le coût de ces bandes, à remplacer régulièrement, peut être assez élevé selon les constructeurs (plusieurs centaines d'euros). Ce coût ne doit donc pas être négligé dans l'estimation des frais de fonctionnement dans le cas d'une utilisation en continu sur site. Les tubes à rayons X ont en principe une durée de vie de 1 à 3 ans selon utilisation.

Ce type d'instrument générant une grande quantité de données, ils sont pour certains, accompagnés de logiciels permettant un traitement et une mise en forme aisée des résultats pouvant inclure d'autres variables comme la température, l'humidité relative ou la direction du vent (Figure 3). Ils peuvent être également contrôlables à distance, se connecter au réseau et permettent d'exporter les données sous différents formats classiques (txt, xls, ...) selon différents protocoles (RS232, GPRS, ADSL, Ethernet, USB) qu'il conviendra de bien identifier au moment de l'achat.

S'agissant d'instruments pouvant émettre des radiations (source de rayons X), ils subissent tous un contrôle de fuite de radiation durant leur fonctionnement. Le tube de rayons X doit s'arrêter automatiquement en cas d'ouverture du couvercle de protection afin de protéger les opérateurs. La gestion relativement lourde du risque de radioprotection (autorisation, formation, suivi, ...) pourrait cependant être un frein à la dissémination de ce type d'instrument en France car ils nécessitent une autorisation de l'ASN.



**Figure 3 : Exemple de sortie de résultats du logiciel de l’Xact 625 combinant des mesures de concentrations en métaux et des données météorologiques (photo Cooper Environmental)**

A noter que le PX375 d’Horiba inclut une jauge Bêta (APDA-375A dérivée d’une BAM 1020 de Met One) permettant la mesure simultanée de la concentration en masse des PM collectées (PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2.5</sub> selon la tête de prélèvement). L’AMMS-100 de Focused Photonics Inc. peut également recevoir en option une jauge Bêta de conception très similaire à celle précédemment citée. Ces deux instruments contiennent donc une source radioactive scellée de faible activité nécessitant le cas échéant la modification de l’autorisation du LCSQA par l’ASN relative à la gestion des sources <sup>14</sup>C des jauges radiométriques des AASQA.

### 2.3 Limites de détections attendues en analyse par Fluo X

Les limites de détections de cette technique de mesure automatique sont notamment liées :

- à la quantité de particules collectées sur le spot du filtre exposé, donc fonction du temps et du débit de prélèvement mais aussi de la taille des particules sélectionnées (les particules les plus fines étant enrichies en certains métaux),
- à la surface de mesure du spot prise en compte. Plus la surface sera large, plus la mesure sera homogène, quantitative et précise,
- au temps de comptage du détecteur pouvant être augmenté afin d’accroître le rapport signal/bruit.

Les limites de détection fournies par les constructeurs, calculées toutefois selon différentes méthodologies et reportées dans le tableau 1, sont données à titre indicatif et ne présagent pas des capacités techniques des instruments sur le terrain et en conditions réelles.

**Tableau 1 : Limite de détections (LD) fournies par les constructeurs**

| LOD<br>ng/m <sup>3</sup> | EHM X100 | Xact 625 | PX375 | AMMS-<br>100 | LOD<br>ng/m <sup>3</sup> | EHM X100 | Xact 625 | PX375 | AMMS-<br>100 |
|--------------------------|----------|----------|-------|--------------|--------------------------|----------|----------|-------|--------------|
| <b>Durée<br/>prélèv.</b> | 60 mn    | 60 mn    | 59 mn | 60 mn        | <b>Durée<br/>prélèv.</b> | 60 mn    | 60 mn    | 59 mn | 60 mn        |
| <b>Al</b>                |          |          | 7.7   |              | <b>Rb</b>                |          | 0.34     |       |              |
| <b>Si</b>                |          |          | 5.7   |              | <b>Sr</b>                | 0.4      | 0.45     |       |              |
| <b>Cl</b>                | 7.1      |          |       |              | <b>Y</b>                 |          | 0.54     |       |              |
| <b>K</b>                 | 4.3      | 2.37     |       | 6.06         | <b>Mo</b>                | 0.1      | 0.98     |       |              |
| <b>Ca</b>                | 1.3      | 0.9      | 0.8   | 0.75         | <b>Pd</b>                | 15.2     |          |       |              |
| <b>Sc</b>                | 0.3      |          |       | 0.51         | <b>Ag</b>                | 55.6     | 4.33     |       | 3.05         |
| <b>Ti</b>                | 0.5      | 0.38     |       | 1.7          | <b>Cd</b>                | 4.6      | 5.75     |       | 4.06         |
| <b>V</b>                 | 0.3      | 0.29     |       |              | <b>Br</b>                | 0.1      | 0.18     |       | 0.95         |
| <b>Cr</b>                | 0.3      | 0.29     |       | 0.61         | <b>Sn</b>                | 9.6      | 7.46     |       | 11.43        |
| <b>Mn</b>                | 0.1      | 0.28     | 0.1   | 1.12         | <b>Sb</b>                | 22.3     | 0.66     |       | 10.55        |
| <b>Fe</b>                | 0.2      | 0.76     | 0.5   | 1.51         | <b>Te</b>                | 30       |          |       |              |
| <b>Co</b>                | 0.3      | 0.32     |       |              | <b>Cs</b>                | 0.7      |          |       |              |
| <b>Ni</b>                | 0.5      | 0.23     |       | 1.61         | <b>Ba</b>                | 0.6      | 0.95     |       | 3.64         |
| <b>Cu</b>                | 1.3      | 0.27     | 0.5   | 4.26         | <b>Hg</b>                | 0.5      | 0.19     |       | 4.52         |
| <b>Zn</b>                | 0.4      | 0.23     | 0.6   | 6.54         | <b>Tl</b>                | 0.2      | 0.18     |       |              |
| <b>Ge</b>                | 1        | 0.12     |       |              | <b>Pb</b>                | 0.4      | 0.22     | 0.4   | 1.22         |
| <b>As</b>                | 0.4      | 0.11     |       | 0.77         | <b>Bi</b>                |          | 0.24     |       |              |
| <b>Se</b>                | 0        | 0.14     |       | 1.01         | <b>S</b>                 |          |          | 2.7   |              |

Ces limites de détections sont à comparer aux gammes de concentrations atmosphériques mesurées par des méthodes réglementées (prélèvements sur filtres puis analyses ICP-MS) telles que celles obtenues, par exemple, dans le cadre du programme CARA. Il en ressort que les éléments tels que Ag, As, Bi, Cd, Co, Cs, Ni, Rb, Sb, Sn, Tl et V seraient difficiles à analyser avec un pas de temps horaire dans un environnement rural, urbain ou périurbain.

## 2.4 Retour d'expérience sur l'utilisation d'analyseurs par Fluorescence X par les AASQA.

Deux essais ont eu lieu en France sur ce type d'instrument, à savoir le EHM-X100 de Skyray et le PX375 d'Horiba.

### 2.4.1 Essais sur le EHM-X100

Dans le cadre du projet AS3 (ARIA SKYRAY atmospheric particle-phase online heavy metal Supervision System) qui s'est déroulé du 18 janvier au 13 avril 2014 sur le site de Rive-de-Gier, Air Rhône-Alpes a pu tester le EHM-X100 de la société Skyray en partenariat avec ARIA technologies. Les données présentées dans cette note ont été fournies par le consortium ARIA - Skyray (mesures par Fluorescences X en continu- EHM-X100) et par Air Rhône-Alpes (mesures par ICP-MS après collecte sur filtres).

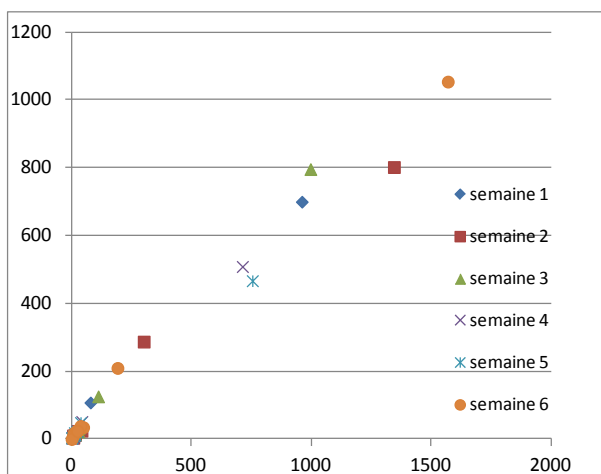
Le taux de fonctionnement de l'EHM-X100 en mode horaire au cours des 3 mois de tests sur site a été de 100% si l'on ne tient pas compte de l'heure d'étalonnage effectuée chaque jour à minuit et de 88% si l'on tient compte de cette période.

Le taux de fonctionnement réel, c'est-à-dire lorsque l'instrument a pu fournir des mesures différentes de zéro, était supérieur à 95% pour Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn et Br. Il était de 88% pour le Ba, 85% pour le Pb, de 76% pour le Ni et de 66% pour le Sr. Le Sc, V, Co, Ga, As, Se, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hg et Tl ont des taux de fonctionnement réel inférieurs à 40%.

Les valeurs obtenues lors de ces essais sont, dans 95% des cas, supérieures aux limites de détections fournies par le constructeur (LD en  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) pour les éléments suivant : **Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn et Br**. Pour le Ba, 12% des valeurs sont inférieures à la LD, 15% pour le Pb, 29% pour le Ni et 35% pour le Sr. Dans le cas des autres éléments analysés (Sc, V, Co, Ga, As, Se, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hg et Tl), 54 à 89% des données sont inférieures à la LOD, limitant de fait leur intérêt pour une quelconque interprétation.

Les mesures sur filtres, collectés à l'aide d'un préleveur séquentiel bas débit Partisol 2025, ont été effectuées quotidiennement du 20 janvier au 2 février 2014 et de façon hebdomadaire du 3 février au 17 mars 2014. Un nombre plus restreint d'éléments que par Fluorescence X a été analysé par ICP-MS: Al, Sb, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Tl, V, Zn, Mo, Ti. Les éléments Ti, V, Tl, Fe, Ba, Ni et Mo ont plus de 40% de leurs valeurs inférieures à la LD de l'ICP-MS lors des prélèvements journaliers. Seuls le Ti et le Tl sont dans ce cas pour les prélèvements hebdomadaires.

Pour la comparaison des résultats entre instruments (Fluo X vs ICP-MS) pour les prélèvements journaliers, seuls les éléments Cr, Mn, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb et Pb sont comparables. En intégrant les mesures horaires du EHM-X100 sur 24 heures (en tenant compte de l'heure d'étalonnage) et en les comparant aux données sur filtres du Partisol, on montre un écart absolu moyen sur les 14 journées d'essais de 17% pour le Cu, 30% pour le Mn, 44% pour le Pb et 46% pour le Zn. Les autres éléments ont un écart supérieur compris entre 64 et 112%.



**Figure 4 : Mesures en continu par Fluo X (EHM-X100) et sur filtres (analyses ICP-MS) pour les éléments analysés selon les 2 techniques lors des 6 semaines d'essais à Rive-de-Giers.**

Pour la comparaison entre instruments sur les prélèvements hebdomadaires, seuls les éléments V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Ba et Pb sont envisageables.



En intégrant sur une semaine les mesures du EHM-X100, on obtient un écart absolu moyen sur les 6 semaines de 7% pour le Cu, 9% pour le Pb, 15% pour le Zn, 22% pour le Ba, 33% pour le Mn, 45% pour le Mo, 47% pour le Fe et 54% pour le Ni. Les autres éléments ont un écart supérieur compris entre 72 et 440%.

A noter que le EHM-X100 montre un biais positif systématique pour les 8 éléments présentant l'écart le plus faible (cités plus haut) compris entre 20 et 40% selon les semaines.

Ces essais font apparaître des résultats encourageant quant à la capacité de la méthode par Fluorescence X à obtenir des valeurs cohérentes pour certains éléments majeurs (Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Br, Ba) et quelques éléments traces (Pb, Cu, Zn) pour une durée horaire de prélèvement.

#### 2.4.2 Essais sur le PX375 d'Horiba (prototype)

**Essais à Mines Douai :** Un essai s'est déroulé du 20 mai au 12 juin 2015 sur la plateforme particules de Mines Douai avec un analyseur HORIBA PX375 dans le cadre d'une convention de prêt de matériel (prototype) avec HORIBA France.

Le PX375, combinaison d'un APDA375A et d'une MESA50, est donc équipé d'une jauge bêta et d'une source de rayons X permettant l'analyse quasi simultanée de la concentration en masse des PM<sub>2.5</sub> et de la teneur en certains éléments métalliques (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb, Al, Si, S, K, Ca, Cd, Hg). L'instrument était programmé pour effectuer un prélèvement cumulé sur une heure permettant l'analyse par la suite des teneurs en métaux pendant 1000s pour 2 niveaux d'énergie à 15 et 50 KeV, pour l'analyse des éléments lourds et légers.

L'instrument a fonctionné sur site du 20 mai au 30 mai puis du 1 juin au 11 juin. Lors de cette seconde période, divers problèmes d'enregistrement des données (software) et de mesures de la masse de PM<sub>2.5</sub> nous incitent à ne pas considérer les enregistrements du PX375 (à l'état de prototype au moment des essais) comme totalement fiables.

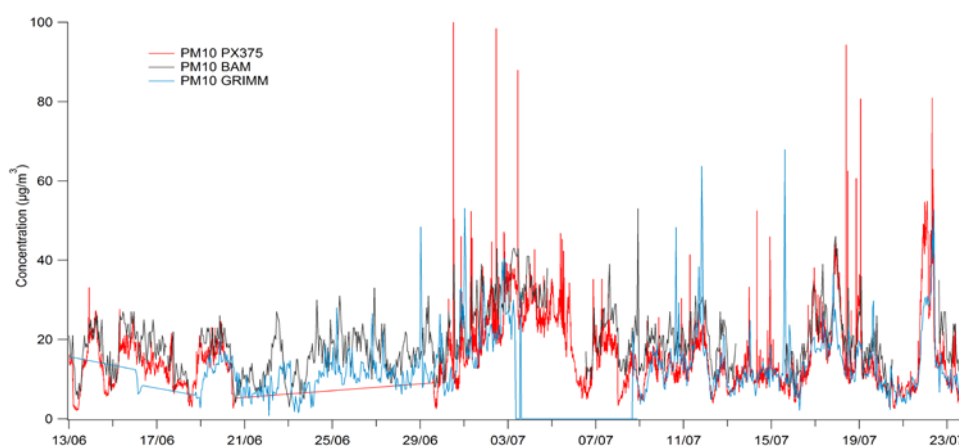
Une jauge bêta (BAM) et un préleveur séquentiel bas débit Partisol 2300 (prélèvement à 10L/mn) ont été mis en œuvre en parallèle de l'analyseur PX375 pour la mesure horaire de la masse de PM<sub>2.5</sub> et la mesure journalière des métaux (par analyse ICP-MS après collecte sur filtres).

Le taux de fonctionnement du PX375 en mode horaire au cours des 10 premiers jours de tests réalisés sur site a été de 99% si l'on tient compte de 3 heures d'interruption le 29 mai lors du changement de la bande filtrante en Téflon et de la vérification d'étalonnage avec un filtre NIST 2783. Le taux de fonctionnement réel, c'est-à-dire lorsque l'instrument a pu fournir des mesures supérieures à zéro, se situe au-dessus de 90% pour Fe, Zn, As, Al, S, K, Cd. Il est supérieur à 74% pour le V, Mn, Si, Ca et Hg et de 55% pour le Pb. Les valeurs obtenues par le PX375 lors de cet essai sont, dans 85% des cas, supérieures aux limites de détections fournies par le constructeur (LD en ng/m<sup>3</sup>) pour les éléments **Fe, Zn, Al et S** et de 70% pour le **Mn, Si et Ca**.

Cet essai n'ayant pas été mené dans le cadre du LCSQA, les résultats détaillés de comparaison avec les mesures sur filtres par ICP-MS sont confidentiels.

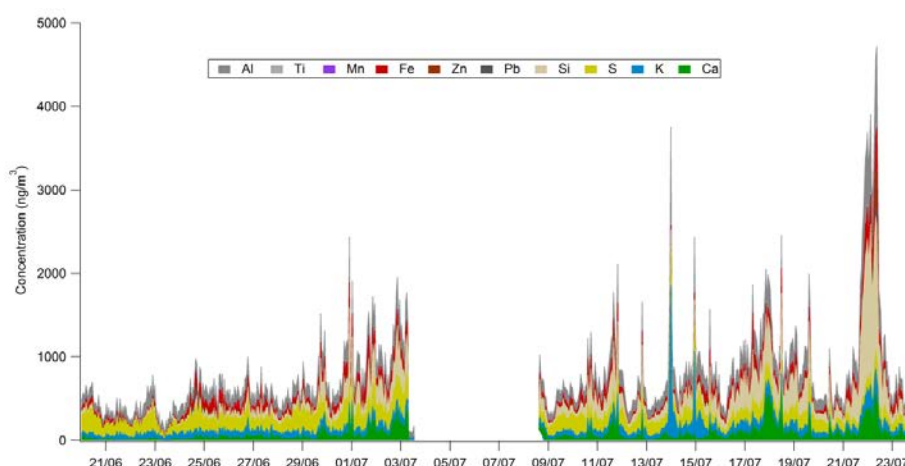
**Essais à Air Lorraine:** En partenariat avec Horiba, Air Lorraine a accueilli en 2015 le prototype PX-375, un instrument de mesures élémentaires en continu, au sein de la super station de Metz-Borny, représentatif du fond urbain, du 20/06/2015 au 23/07/2015.

L'installation et la mise en route du PX375 équipé d'une tête PM<sub>10</sub> ont été effectuées par le personnel d'Horiba, la gestion au quotidien par Air Lorraine. De manière générale, le PX375 a pu fonctionner sans problème particulier (pas de panne) pendant les 4 semaines de mesures. Le changement de la bande a néanmoins entraîné la perte de quelques jours de données, ceci étant dû à l'interface utilisateur du logiciel, exclusivement en japonais sur ce prototype. Le fonctionnement détaillé de l'instrument est donc paru assez obscur, mais sa version commerciale sera probablement plus « accessible ».



**Figure 5 : Mesure de concentrations en masse des PM<sub>10</sub> obtenues avec un PX375 (Horiba) comparées avec une BAM et un compteur Grimm (données Air Lorraine).**

Au niveau des données (Figure 5), les concentrations de PM<sub>10</sub> semblent cohérentes avec celles mesurées par la jauge BAM ou le compteur optique GRIMM. Des pics courts (1-2h) et intenses (jusqu'à environ 100 µg/m<sup>3</sup>) ont pu être observés sur le PX375, sans que cela soit corrélé avec un quelconque dysfonctionnement instrumental.



**Figure 6 : Concentrations élémentaires des PM<sub>10</sub> obtenues avec un PX375 (données Air Lorraine).**

Les données élémentaires (Figure 6) semblent également avoir une cohérence environnementale. Par exemple, les pics de potassium dans les nuits du 13 et 14 juillet peuvent être mis en lien avec les feux d'artifice, tandis que l'épisode entre le 21 et 23 juillet est relié à l'incendie d'un entrepôt de métal à une vingtaine de kilomètres au Nord de la station de mesure. La variabilité des différentes espèces mesurées laissent présager des perspectives intéressantes pour l'identification de sources sur le long terme.

Enfin, les concentrations absolues des éléments mesurés devront être comparées à des méthodes de surveillance et d'analyse normalisées. Des prélèvements haut débit (DA80) sont effectués en continu depuis avril 2015 sur site (prélèvements 24h, 1j/3), et offriront donc quelques points de comparaison dès que les analyses chimiques par ICP-MS auront été complétées.

### 2.4.3 Conclusions sur les essais d'instrument

Ces essais sur EHM-X100 et PX375 ont fait apparaître des résultats prometteurs quant à la capacité de la méthode par Fluorescence X à obtenir des valeurs cohérentes pour certains éléments majeurs et traces (**Al, Ba, Br, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mn, Pb, S, Ti, Zn**) à l'échelle de l'heure dans les PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2,5</sub>.

Des essais sur des périodicités plus longues (4h, 6h, 12h) seraient nécessaires pour tenter de qualifier la technique pour l'analyse des éléments tels que l'As, Cd, Cr, Ni, Sb et V, plus faiblement concentrés dans les PM<sub>2,5</sub>. Cela permettrait également d'augmenter le temps de comptage, lorsque les instruments le permettent, afin de diminuer les limites de détections encore trop élevées pour certains métaux présents à l'état d'ultra-traces dans l'atmosphère.

Une intercomparaison intégrant la totalité des éléments suivis pour les 2 techniques de mesures (ICP-MS/Fluo X) doit également être envisagée si l'on cherche à mettre en évidence l'intérêt scientifique et financier de ce type d'instrument dont le coût d'achat et de maintenance est significatif.

Il paraît également important pour les futurs utilisateurs de pouvoir s'assurer de la stabilité et de la justesse des mesures par une procédure d'assurance qualité bien définie (étalonnage interne et/ou externe, détermination des LD pour l'ensemble des éléments mesurables, estimation des incertitudes de prélèvement et d'analyse, intercomparaison avec des instruments de référence, ...).

A noter que des essais de l'Xact 620 de Cooper Environmental ont eu lieu en Corée lors d'un projet de recherche scientifique et quelques conclusions ont été publiées par Park et al. (2014). Leurs résultats sont encourageants pour un certain nombre d'éléments métalliques (K, Cu, Zn, Pb, Mn, Fe, ...), confirmant ainsi les premiers résultats obtenus en France.

### 3. CONCLUSIONS

---

A l'heure actuelle, l'utilisation d'un analyseur automatique de métaux dans les particules atmosphériques par Fluorescence X ne semble pas convenir pour la simple surveillance des 4 métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) sauf à augmenter considérablement le temps de prélèvement (12-24 h) et d'analyse pour améliorer la limite de détection des métaux présentant les plus basses teneurs dans l'air ambiant (As, Cd, Ni).

Les coûts d'investissement (150 à 220 k€, prix catalogue) et d'exploitation annuels (environ 10 k€/an) doivent aussi être pris en considération.

D'autre part, les émissions liées à la source de Fluorescence X nécessitent a priori une demande d'autorisation auprès de l'ASN, la formation de personnes compétentes en radioprotection (PCR) et un contrôle annuel de radioprotection des installations par un organisme agréé.

Ce matériel semble par contre bien adapté à la mise en évidence et l'identification de pics de pollutions (poussières désertiques, panaches de cheminée, épandages agricoles, ...) lors de certains épisodes de dépassement grâce à la mesure on-line de certains éléments majeurs et traces (Al, Ba, Br, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mn, Pb, S, Ti, Zn). L'application la plus pertinente pour ce type d'instrument serait donc la caractérisation chimique et l'identification de sources de pollution particulaire par l'implémentation des données dans des modèles de type sources-récepteur (PMF, ME-2, ...). En effet, les instruments de caractérisation en continu actuellement sur le marché ciblent principalement la fraction organique et les sels inorganiques (ACSM, Aethalomètre) limitant ainsi les possibilités de traçages des sources de polluants primaires minéraux et métalliques.

On peut cependant regretter que les limites de détection de la Fluorescence X pour une fréquence horaire, bien adaptée à la mise en évidence de variations rapides au cours de la journée, restent encore élevées pour un certain nombre d'éléments d'intérêt sanitaire ou de traçage de sources particulières. Des tests plus poussés sur les différents instruments commercialisés actuellement devraient être entrepris pour mieux évaluer les limites techniques et les contraintes (moyens humains, limite de détection, justesse de mesure, incertitudes, ...) de cette méthode de suivi de la pollution en éléments métalliques.

### 4. RÉFÉRENCES

---

- Seung-Shik Park, Sung-Yong Cho, Mi-Ra Jo, Bu-Joo Gong, Jin-Soo Park, Suk-Jo Lee (2014) Field evaluation of a near-real time elemental monitor and identification of element sources observed at an air monitoring supersite in Korea. *Atmospheric Pollution Research*, 5, 119-128
- S. Yatkin, M. Gerboles, A. Borowiak, G. Tanet, V. Pedroni, R. Passarella and F. Lagler (2011) Evaluation of EDXRF for the Determination of Elements in PM10 Filters, JRC Scientific and technical reports.
- Norme NF X43-027 « Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination du plomb dans les aérosols - Spectrométrie de fluorescence X » (1993).
- EPA Method IO 3.3 – Determination of Metals in Ambient PM using XRF spectroscopy (1999).