

ÉCOLE DES MINES DE DOUAI

DÉPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ÉTUDE N° 4

SPECIATION DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

Esperanza PERDRIX
Décembre 2000

SOMMAIRE

Résumé

Introduction

1. Teneurs et spéciation des éléments Pb, Ni, Cd et As dans l'air ambiant.

 1.1. Plomb

 1.2. Nickel

 1.3. Cadmium

 1.4. Arsenic

2. Les techniques d'analyse chimique globale

 2.1. Les techniques de spéciation directe

 2.2. Les techniques de spéciation indirecte

 2.3. Conclusion

3. Les techniques d'analyse chimique des particules individuelles

 3.1. Les techniques de spéciation directe

 3.2. Les techniques de spéciation indirecte

 3.3. Conclusion

4. Les schémas de spéciation des éléments Pb, Ni, Cd et As dans l'air ambiant

 4.1. Plomb.

 4.2. Nickel

 4.3. Cadmium

 4.4. Arsenic

 4.5. Conclusion

Conclusion

Bibliographie

RÉSUMÉ de l'étude n° 4 du rapport d'activités 2000 de l'École des Mines de Douai

Étude suivie par : Esperanza PERDRIX
Tel : 03 27 71 26 15

SPECIATION DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

Dans le cadre de l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant, la directive cadre n°96/62/CE du 27 septembre 1996 fixe une liste des polluants atmosphériques à prendre en considération. Parmi ces polluants figurent certains éléments chimiques, dont le plomb (Pb), le nickel (Ni), le cadmium (Cd) et l'arsenic (As).

La toxicité, la biodisponibilité et le comportement dans l'environnement de ces éléments dépendent en particulier de leur spéciation, c'est-à-dire des différentes espèces physico-chimiques de l'élément mises en jeu.

La spéciation des éléments Pb, Ni, Cd et As dans l'air ambiant reste à être clairement établie, pour différents types de site (urbain, rural).

Les schémas de spéciation trouvés dans la littérature scientifique reposent encore majoritairement sur les techniques d'analyse chimique globales, et en particulier sur les extractions chimiques séquentielles, bien que celles-ci manquent parfois de sélectivité et de sensibilité.

Les techniques d'analyse chimique de particules individuelles sont relativement récentes. Mis à part l'analyse par microsonde électronique, qui peut être automatisée (reconnaissance, analyse morphologique et analyse chimique élémentaire des particules automatiques), la plupart des autres techniques sont plus laborieuses et requièrent un personnel très spécialisé. Néanmoins, plusieurs techniques "prometteuses" sont en cours d'application (PIXE, microspectrométrie Raman).

Par ailleurs, les études les plus complètes mettent en œuvre tout un ensemble de techniques complémentaires, globales et locales, physiques et chimiques.

SPECIATION DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

Introduction

Dans le cadre de l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant, la directive cadre n°96/62/CE du 27 septembre 1996 fixe une liste des polluants atmosphériques à prendre en considération. Parmi ces polluants figurent certains éléments chimiques, dont le plomb (Pb), le nickel (Ni), le cadmium (Cd) et l'arsenic (As).

La toxicité, la biodisponibilité et le comportement dans l'environnement de ces éléments dépendent en particulier de leur spéciation, c'est-à-dire des différentes espèces physico-chimiques de l'élément mises en jeu.

Selon Florence (1986), l'analyse de la spéciation d'un élément peut être définie comme "la détermination des concentrations des différentes formes physico-chimiques d'un élément qui, réunies, donnent sa concentration totale".

Les textes officiels imposent, au mieux, des mesures de la teneur totale en un élément en fonction du diamètre aérodynamique des aérosols qui le contiennent. Ils ne suggèrent que rarement d'établir la spéciation de l'élément, alors même que cette information est essentielle en vue d'une analyse des risques.

La raison de cette lacune réside dans la difficulté à identifier puis à quantifier les différentes espèces d'un élément présent en faible concentration totale (de l'ordre de quelques ng/m^3), dans des aérosols dispersés (quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et de très petite taille (parfois quelques dizaines de nanomètres seulement). Des techniques d'analyse suffisamment sensibles et spécifiques, ainsi que des modes de prélèvement n'altérant pas les formes physico-chimiques de l'élément font défaut.

L'objectif de cette étude est de présenter l'état des connaissances actuelles et les perspectives qui se dessinent:

- Le premier chapitre recense les espèces principales des éléments Pb, Ni, Cd et As dans l'air ambiant.
- Les second et troisième chapitres présentent différentes méthodes analytiques, classées suivant qu'elles s'appliquent sur la totalité de l'échantillon d'aérosols (chapitre 2) ou sur des particules individuelles (chapitre 3), permettant:
 - soit la caractérisation directe de certaines espèces;
 - soit la détermination indirecte de ces espèces, par exemple par la mise en évidence d'associations élémentaires caractéristiques.
- Enfin, le quatrième chapitre présente quelques schémas de spéciation, c'est-à-dire des protocoles opératoires permettant de déterminer, avec plus ou moins de finesse, toutes les formes physico-chimiques d'un élément dans l'air ambiant.

1. Teneurs et spéciation des éléments Pb, Ni, Cd et As dans l'air ambiant

Les teneurs totales des éléments Pb, Ni, Cd ou As dans l'air ambiant sont très faibles, de l'ordre de quelques ng/m³ (Mathé et al., 1999). Dans ces conditions, la détermination des différentes espèces présentes est très difficile.

Afin d'inventorier les espèces susceptibles d'être présentes dans l'air ambiant, l'une des méthodes consiste :

- d'une part, à recenser les différentes sources d'émission, naturelles et anthropiques, possibles;
- d'autre part, à étudier la spéciation des éléments dans des prélèvements effectués aux sources d'émission, plus concentrés en éléments que l'air ambiant.

1.1. Plomb

D'après le "réseau national plomb", les concentrations moyennes annuelles en plomb, dans l'air ambiant des sites urbains français, s'échelonnaient en 1999 entre 40 et 230 ng/ m³. Ces teneurs ont diminué fortement suite aux mesures de limitation de la concentration en plomb dans les carburants. En outre, depuis le 1^{er} janvier 2000, il est interdit de commercialiser de l'essence plombée dans la plupart des pays européens, excepté l'Espagne, l'Italie et la Grèce qui peuvent continuer sa commercialisation jusqu'au 1^{er} janvier 2002, ainsi que les trois départements français d'outre-mer qui bénéficient d'une dérogation jusqu'au 1^{er} janvier 2005 (Salomon, 1999).

Toutes les valences sont représentées dans l'atmosphère (Labrot et al, 1996) : Pb(0) métal, Pb (I), Pb(II), Pb(III) et Pb(IV), les plus stables étant Pb(II) et Pb(IV). Les particules plombées dans l'air ambiant ont en général un diamètre très faible (<1 µm). Parmi les espèces de plomb les plus stables dans l'atmosphère, on distingue les oxydes de plomb tel que **PbO**, les carbonates de plomb tel que **PbCO₃** et le **Pb** métallique.

Avant l'interdiction de commercialisation des essences plombées, la source principale de plomb dans l'air ambiant était les émissions des automobiles utilisant des carburants additivés aux alkyles de plomb (INRS FT99), surtout le plomb tétraéthyle Pb(C₂H₅)₄ et le plomb tétraméthyle Pb(CH₃)₄ .

Ces particules automobiles, à l'émission, contiennent du plomb associé à des halogènes, surtout du brome et du chlore, qui étaient ajoutés aux carburants sous forme de chloro-bromo-alcanes pour empêcher la formation d'oxydes de plomb susceptibles d'encrasser les moteurs (Person, 1996). Différentes espèces ont été mises en évidence (Alloway, 1990), telles que :

- des halogénures de plomb, surtout le bromochlorure de plomb PbBrCl, PbCl₂ , PbBr₂ ;
- des associations avec les cations ammoniums α -NH₄Cl.2PbClBr , β -NH₄Cl.2PbClBr , 2NH₄Cl.PbCl.Br ;
- des associations avec les anions phosphates 3Pb₃(PO₄)₂.PbCl.Br ;
- des espèces oxydées (PbO)₂PbBrCl , PbO.PbCl.Br.H₂O ;
- des espèces hydroxyhalogénées : Pb(OH)Cl , Pb(OH)Br .

Ces mêmes particules perdent ensuite, au cours de leur séjour dans l'atmosphère, une partie des éléments halogénés pour former des espèces plus

stables (Person, 1996; van Malderen et al., 1996; van Borm et al., 1990), telles que des espèces :

- carbonatées : PbCO_3 , $\text{PbO}_2.\text{PbCO}_3$, $(\text{PbO})_2.\text{PbCO}_3$;
- sulfatées : PbSO_4 , $\text{PbO}.\text{PbSO}_4$, $\text{PbSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- oxydées : PbO_x .

D'après les résultats compilés par Spokes et Jickells (1995), le sulfate d'ammonium et de plomb, $\text{PbSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, serait l'espèce inorganique prédominante, formée par coagulation rapide du bromochlorure de plomb, PbBrCl , avec le sulfate d'ammonium particulaire. Ce sulfate d'ammonium et de plomb, $\text{PbSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, formerait par la suite, sous l'action des intempéries, du sulfate de plomb, **PbSO₄**, espèce cristalline stable, trouvée en abondance dans la poussière de rue (au sol). En outre, l'observation d'autres espèces d'ammonium sulfate métallique suggère que d'autres métaux, tels que le zinc, sont susceptibles de réagir comme le plomb avec le sulfate d'ammonium particulaire.

Les autres sources anthropiques principales de particules plombées sont les usines métallurgiques, en particulier les fonderies de plomb (utilisant des minerais de galène PbS), les usines de seconde fusion et de recyclage de batteries au plomb (contenant PbO_2). L'analyse des émissions d'une fonderie de plomb (Sobanska et al., 1999) montre

- de nombreuses particules soufrées, homogènes, de PbS , PbSO_4 , $\text{PbSO}_4.\text{PbO}$;
- du plomb métallique Pb (sous forme de petites billes de taille submicronique) ;
- quelques espèces oxydées $\alpha\text{-PbO}$, $\beta\text{-PbO}$, $\text{PbO}.\text{PbCl}_2$ (l'élément chlore provenant du PVC des batteries usagées recyclées);
- de nombreuses particules hétérogènes contenant l'élément plomb en association avec les éléments fer, calcium ou silicium (ajoutés lors du grillage du minéral sous forme de Fe_2O_3 , CaCO_3 et SiO_2 pour améliorer le rendement de l'opération).

Toxicité :

Les jeunes enfants, exposés de façon chronique au plomb ou à ses dérivés, présentent des altérations psychiques (baisse de l'intelligence, comportement instable) : c'est le saturnisme infantile. On considère qu'il y a intoxication chez l'enfant au-delà d'une plombémie (teneur en plomb dans le sang) de 150 $\mu\text{g/l}$.

La population française est surveillée depuis une vingtaine d'années vis-à-vis du risque saturnin. Un communiqué du Secrétaire d'Etat à la Santé du 8 avril 1998 (Ministère de l'Emploi et de la Solidarité) fait état d'une diminution des niveaux de plombémie d'environ 50% à Paris et Marseille et 35% à Lyon, par rapport à la période 1979-1982.

A l'heure actuelle, les sources d'exposition au plomb mises en cause dans les cas de saturnisme infantile sont essentiellement :

- les peintures murales au plomb (contenant des pigments plombés de type céruse PbCO_3 , chromate de plomb PbCrO_4 , minium Pb_3O_4);
- les eaux de consommation acides qui corrodent les tuyaux d'adduction d'eau en plomb;
- le plomb de l'air (rejets industriels).

Sources naturelles principales (20 000 t/a) :

- érosion éolienne des roches et des sols;
- émissions volcaniques;
- océans;
- feux de biomasse.

Sources anthropiques principales (450 000 t/a) :

Depuis la diminution des essences plombées, les principales sources de plomb anthropiques sont :

- la combustion du charbon;
- la métallurgie des non ferreux (production de plomb, de nickel et de cuivre, de zinc et de cadmium);
- la sidérurgie;
- la production de ciment;
- l'incinération des déchets.

Prélèvement et Analyse :

L'échantillonnage du plomb inorganique particulaire consiste à aspirer l'air au travers d'un filtre, puis à analyser la teneur en plomb des particules collectées :

- soit directement par fluorescence X;
- soit indirectement, après digestion acide (acide nitrique, seul ou en mélange), par spectrophotométrie d'absorption ou d'émission atomique.

L'analyse du plomb organique volatil peut se faire par différentes méthodes (INRS, FT99). L'une des plus anciennes consiste à faire barboter l'air dans une solution réactive (de type monochlorure d'iode ICl) afin de former des sels d'alkyles de plomb qui, après complexation par la dithizone ou l'ammonium pyrrolydinecarbodithioate, sont analysés en spectrophotométrie d'absorption atomique.

1.2. Nickel (INRS, FT 68)

Les teneurs moyennes annuelles en nickel, mesurées en Europe, sont comprises entre :

- 0,5 - 2 ng/m³ pour les stations de mesure rurales;
- 2 - 20 ng/m³ pour les stations urbaines (de fond et de trafic);
- 10 - 100 ng/m³ pour les stations influencées par des émissions industrielles.

En France, une étude récente montre que les teneurs moyennes en nickel, dans l'air ambiant de quelques "sites-pilotes" urbains, sont de l'ordre de 1-10 ng/m³ (Mathé et al., 1999). Ces valeurs sont cohérentes avec les moyennes européennes.

Le nickel dans l'air ambiant est présent sous forme particulaire. Des formes volatiles, telles que le nickel carbonyle Ni(CO)₄, peuvent exister mais sont considérées comme instables.

Le nickel existe sous plusieurs degrés d'oxydation (0,+I, +II, +III, +IV), dont le plus courant est Ni(+II).

Ses espèces les plus fréquentes sont le nickel métallique Ni, les sulfures de nickel (le monosulfure NiS et le sous-sulfure Ni₃S₂), l'oxyde de nickel (NiO),

l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2), le carbonate de nickel (NiCO_3), les silicates de nickel (en particulier le silicate de nickel magnésium anhydre $(\text{Ni, Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ que l'on trouve dans les gisements de Nouvelle Calédonie) et des composés solubles dans l'eau (sulfate, chlorure, nitrate).

Dans les fonderies de nickel, on identifie par diffraction des rayons X (XRD) des oxydes mixtes de nickel et de cuivre de type $(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2})\text{O}$ et du sulfate de nickel hexahydraté $\text{NiSO}_4\cdot6\text{H}_2\text{O}$. Des observations au microscope électronique à balayage couplées à des analyses par spectrométrie de dispersion d'énergie (SEM-EDS) montrent que le nickel se trouve souvent associé au cuivre, sous forme de particules de sulfates, d'oxydes ou de sulfures. D'autres éléments tels que le cobalt, le fer et en moindres quantités le sélénium, l'arsenic et le tellure sont associés aux émissions de nickel (Andersen et al., 1998).

Il n'existe pas d'espèce organométallique de nickel, mis à part le nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$, qui se forme, au cours de l'affinage du métal, par volatilisation du nickel entre 45 et 70°C dans un courant d'oxyde de carbone.

Toxicité :

On a mis en évidence auprès de personnes exposées professionnellement à des poussières ou fumées durant le raffinage des mattes de nickel-cuivre (contenant des espèces insolubles dans l'eau, en particulier le sous-sulfure de nickel Ni_3S_2 et divers oxydes de nickel), un risque accru de développer des cancers de la cavité nasale et des poumons, accru par le tabagisme. Il a également été montré récemment que des espèces solubles de nickel (connues déjà pour provoquer de l'asthme), en particulier les sulfates de nickel de type $\text{NiSO}_4\cdot6\text{H}_2\text{O}$, pouvaient aussi être impliquées dans l'apparition de ces cancers. Dans ces fonderies de nickel, des teneurs dans l'air ambiant de l'ordre de 0,03 à 0,18 mg/m³ sont mesurées (Andersen et al., 1998).

Par contre, dans un autre type d'atmosphère de travail contenant du nickel, relatif aux usines sidérurgiques produisant des aciers inoxydables et des aciers alliés, des enquêtes épidémiologiques menées en France n'ont pas permis de faire le lien entre le risque de cancer bronchopulmonaire et l'exposition au nickel et/ou au chrome (Moulin et al., 2000).

Le nickel est connu aussi comme un allergène pour la peau, en particulier lors d'un contact journalier avec un objet usuel (bijou, pièce de monnaie, ...).

Par ailleurs, le nickel à faible dose est un élément nécessaire à la vie végétale et animale.

Sources naturelles principales (26 000 t/a) :

- érosion éolienne des sols (20 000 t/a), avec une teneur moyenne de 40 mg Ni par kg de sol (Alloway, 1990);
- émissions volcaniques;
- végétation;
- autres (feux de biomasse, océans, gisements de nickel).

Sources anthropiques principales (47 000 t/a) :

- utilisation de combustibles fossiles (28 000 t/a);

- métallurgie des non ferreux (acières inox, alliages non ferreux, nickelage, batteries Ni-Cd);
- incinération d'ordures ménagères;
- cimenteries.

Analyse :

Le nickel métal se dissout lentement dans l'acide nitrique, et est difficilement attaqué par les acides chlorhydrique et sulfurique. L'analyse du nickel en solution peut s'effectuer par spectrométrie d'absorption atomique ou d'émission à plasma.

1.3. Cadmium (INRS, FT 60)

Les teneurs moyennes annuelles en cadmium, mesurées en Europe, sont comprises entre :

- 0,1 - 0,4 ng/m³ pour les stations de mesure rurales;
- 0,2 - 2 ng/m³ pour les stations urbaines (de fond et de trafic);
- 2 - 20 ng/m³ pour les stations influencées par des émissions industrielles.

En France, une étude récente montre que les teneurs moyennes en cadmium, dans l'air ambiant de quelques "sites-pilotes" urbains, sont de l'ordre de 0,1 - 2 ng/m³ (Mathé et al., 1999). Ces valeurs sont cohérentes avec les moyennes européennes.

Le cadmium dans l'air ambiant est présent essentiellement sous forme particulaire, de taille submicronique (<1 µm). Il est, en effet, très volatil lorsqu'il est chauffé au-dessus de 400°C (cas en métallurgie, combustion, incinération de déchets). Il existe sous plusieurs formes, dont les plus courantes sont le cadmium élémentaire (la vapeur de cadmium dans l'air se transforme rapidement en oxyde), les sulfures et sulfates, les oxydes et hydroxydes, les chlorures.

Par application d'un schéma d'exactions chimiques séquentielles sur un échantillon certifié de particules atmosphériques fournies par le National Institute of Standards and Technology (NIST 1648), Profumo et al. (1998) ont montré que les particules urbaines contiennent une majorité d'oxydes de cadmium (Tableau 1).

Espèce	% du Cd total
Cd (II) soluble	2
CdO	64
Cd (0)	10
CdS	23
Total cadmium	99

Tableau 1– Spéciation du cadmium sur des particules certifiées NIST 1648
(d'après Profumo et al., 1998).

Toxicité :

Le cadmium a des effets nocifs sur l'homme et sur l'environnement. Les espèces inorganiques (en particulier celles contenant du cadmium divalent) sont plus toxiques que les espèces organiques.

L'intoxication chronique professionnelle a été décrite chez des sujets exposés à des fumées d'oxyde (**CdO**) ou à des poussières respirables de cadmium ou de ses composés. Un excès de mortalité par cancer bronchique et cancer du poumon a été mis en évidence chez les employés d'usines de fabrication d'accumulateurs nickel-cadmium.

La concentration létale pour l'homme a été estimée à 5 mg/m³ pour une exposition de 8h (Bressa, 1987 cité dans Profumo et al., 1998). L'ACGIH (American Conference Governmental Industrial Hygienists) fixe la valeur limite tolérable dans les atmosphères de travail à 0,01 mg/m³ (soit 10 000 ng/m³).

Sources naturelles principales (800 t/a) :

Le cadmium est un élément assez rare dans la nature, le 67ème dans l'ordre d'abondance des éléments (Alloway, 1990).

- émissions volcaniques (500 t/a) ;
- végétation (200 t/a);
- érosion éolienne des sols (100 t/a);
- feux de biomasse.

Sources anthropiques principales (7300 t/a, dont 17% environ émis dans l'atmosphère) :

(L'usage du cadmium et de ses composés est réglementé en France par le décret du 27 juillet 1994 et limité à la coloration des matières plastiques et des peintures, à la stabilisation du PVC et de ses dérivés et au cadmiage des métaux).

- métallurgie des non ferreux, fonderies de zinc principalement, mais aussi de plomb et de cuivre (5300 t/a);
- utilisation du cadmium dans l'industrie (batteries cadmium-nickel, traitement de surface, pigment, stabilisant pour matières plastiques);
- incinération des déchets contenant du cadmium (batteries, matières plastiques) conduisant à des émissions de chlorure de cadmium (**CdCl₂**);
- pesticides;
- utilisation de combustibles fossiles (charbon, pétrole).

Prélèvement dans l'air et analyse :

En atmosphère de travail, les poussières de cadmium sont prélevées sur filtre de quartz et attaquées à l'acide pour dosage en spectrométrie d'absorption atomique ou d'émission à plasma.

1.4. Arsenic (INRS, FT192 ; Matschullat, 2000 ; Spini et al., 1994)

La quantité d'arsenic dans l'atmosphère est estimée à 1740 t, dont 85% dans l'hémisphère nord.

Les teneurs moyennes annuelles en arsenic, mesurées en Europe, sont comprises entre :

- 0,2 - 1,4 ng/m³ pour les stations de mesure rurales;

- 0,5 - 2,5 ng/m³ pour les stations urbaines (de fond et de trafic);
- 2 - 20 ng/m³ pour les stations influencées par des émissions industrielles.

En France, une étude récente montre que les teneurs moyennes en arsenic, dans l'air ambiant de quelques "sites-pilotes" urbains, sont de l'ordre de 0,1-1 ng/m³ (Mathé et al., 1999). Ces valeurs semblent un peu plus faibles que les moyennes européennes.

L'arsenic dans l'air ambiant est présent à 89-98,6% sous forme de particules, composées majoritairement d'oxydes (**As₂O₃**, **As₂O₅**), de sulfures(**As₂S₃**, **As₂S₅**) et de certains composés organiques (**MMA**, **DMA**), de taille micronique. Il existe aussi des formes volatiles, telles que l'arsine gazeux (**AsH₃**), l'anhydride arsénieux qui présente une tension de vapeur élevée (As₂O₃) ou des espèces organiques méthylées. Le trichlorure d'arsenic (**AsCl₃**) est liquide à température ambiante ; il peut former des aérosols liquides dans l'air ou se retrouver sous forme de vapeur.

L'arsenic présente plusieurs degrés d'oxydation : -3 (arsine), 0 (arsenic élémentaire), +3 (As₂O₃, As₂S₃, AsCl₃, arsenite) et +5 (espèces inorganiques : As₂O₅, As₂S₅, arséniate ; espèces organiques : DMA et MMA). On peut aussi trouver dans l'atmosphère l'espèce As₄S₄ dans laquelle les atomes d'arsenic ont un degré d'oxydation de 0 ou de +3.

Les états d'oxydation les plus courants sont les arsénites As(+III) et les arséniates As(+V), utilisés dans l'industrie sous forme de :

- anhydride arsénique	As ₂ O ₅	(pentavalent);
- arséniate de calcium	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	(pentavalent);
- arsénite de cuivre	Cu(AsO ₂) ₂ .H ₂ O	(trivalent);
- arsénite de sodium	NaAsO ₂	(trivalent);
- trichlorure d'arsenic	AsCl ₃	(trivalent).

Parmi les espèces organiques existantes, on peut citer en particulier les espèces méthylées suivantes :

- le MMAA, acide monométhylarsonique CH₃AsO(OH)₂ , et le sel qui lui est associé le MMA, monométhylarsine CH₃AsH₂;
- le DMAA, acide diméthylarsinique (CH₃)₂AsO(OH) , et le sel qui lui est associé le DMA, diméthylarsine (CH₃)₂AsH ;
- le TMAO, oxyde de triméthylarsine (CH₃)₃AsO, et le TMA, triméthylarsine (CH₃)₃As.

Les arsines, AsH₃ (température d'ébullition T_{éb}= -55°C), MMA (T_{éb}= 2°C), DMA (T_{éb}= 36°C) et TMA (T_{éb}= 52°C), sont très toxiques. Incolores, inflammables, ils ont une odeur "d'ail ". Ils peuvent résulter d'un processus de biométhylation, initié à partir d'espèces d'arsenic organiques, souvent en conditions anaérobies, et conduisant majoritairement à la formation de TMA, espèce gazeuse d'arsenic la plus courante dans l'environnement (Pantsar-Kallio et Korpela, 2000). En termes de pollution intérieure, il est suspecté que certaines moisissures peuvent biométhyler l'arsenic et produire de l'arsine triméthylé TMA.

Généralement, les arsines s'oxydent à l'air, en particulier l'arsine AsH₃, espèce très instable et donc peu rencontrée dans l'air ambiant en dehors de son lieu de production.

Dans le cas d'une atmosphère urbaine (ville d'Isfahan en Iran), Talebi (1999) suggère que plus de la moitié de l'arsenic atmosphérique particulaire se trouve sous

forme d'As(III). Au cours de mesures en continu effectuées pendant deux semaines, il trouve une très bonne corrélation entre les teneurs en Pb dans l'air et les teneurs en As. Il montre aussi que les particules émises par une motorisation diesel contiennent de l'arsenic à des teneurs de l'ordre de 100 µg/g

Toxicité :

Certaines espèces sont bénéfiques pour la santé humaine et animale, tandis que d'autres génèrent des cancers (cancers du poumon et de la peau), dont la fréquence serait accrue avec le tabagisme et l'exposition au dioxyde de soufre. Cependant, on peut noter deux caractéristiques importantes :

- 1) Les arsénites trivalents As(+III) ou As(-III) sont plus toxiques et plus cancérogènes que les arséniates pentavalents As(+V).
- 2) Les formes organiques de l'arsenic (excepté les arsines) sont moins toxiques que les formes inorganiques.

L'arsenic élémentaire n'est pas très toxique, mais son oxydation dans l'air conduit à la formation d'oxydes d'arsenic toxiques et il est rapidement converti en composés toxiques dans l'organisme.

Les valeurs limites recommandées par l'association des hygiénistes américains (ACGIH, American Conference Governmental Industrial Hygienists) sont résumées dans le tableau 2 suivant.

Espèces d'arsenic	mg As / m ³
As et composés solubles	0,2
AsH ₃	0,16
As ₂ O ₃ *	Aussi faible que possible

Tableau 2 – Valeurs limites recommandées par l'ACGIH pour l'arsenic en 1992/93.

* L'anhydride arsénieux As₂O₃ est suspecté d'être cancérogène ; dans ce cas, il n'y a pas de valeur recommandée si ce n'est la plus faible possible.

Sources naturelles principales (environ 8 000 t/a)

L'arsenic est assez répandu dans la nature :

- émissions volcaniques (oxydes et sulfures d'arsenic);
- gisements de pyrite arsénieuse (arsénopyrite ou mispickel FeAsS, realgar AsS, niccolite NiAs, Cobaltite CoAsS);
- feux de biomasse;
- végétation;
- sols (source d'espèces organiques d'arsenic);
- activité microbienne (marais et zones côtières).

Sources anthropiques principales (environ 28 790 t/a) :

(70% des émissions anthropiques d'arsenic sont dues à la métallurgie du cuivre et à la combustion de charbon).

- métallurgie des non ferreux, les fonderies de cuivre principalement (1,5 kg As/t Cu produite) mais aussi de plomb, zinc, or et argent (total : 15 010 t/a);
- utilisation de combustibles fossiles (charbon), par exemple dans les centrales thermiques (6240 t/a) ;
- produits phytosanitaires (de moins en moins, environ 3590 t/a) :

- *insecticides* : arséniate de calcium $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ou de plomb $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$;
- *défoliants* : acide arsénique H_3AsO_4 , arséniate Na_3AsO_4 et arsénite NaAsO_2 de sodium, DMAA;
- *herbicides* : MMAA, mono et disodium méthanearsonate respectivement $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{HNa}$ et $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2$;
- feux de forêts provoqués (déforestation), combustion de bois (3345 t/a) ;
- industries utilisant des procédés de combustion à haute température telles que : incinération des déchets, cimenteries, production de verre, métallurgie du fer (605 t/a) ;

En atmosphères urbaines, il a été montré que l'arsenic provient à 55% du trafic automobile (particules essence > particules diesel > usure des freins > usure des pneumatiques), à 20% des émissions des procédés de combustion à haute température (combustion d'anthracite > incinération des déchets > combustion de la lignite > travaux de construction) et pour moins de 2% des émissions naturelles.

1.4.1. L'anhydride arsénieux As_2O_3 (INRS, FT 89) :

Synonymes : trioxyde d'arsenic, oxyde d'arsenic (III), sesquioxide d'arsenic, oxyde arsénieux.

L'anhydride arsénieux, As_2O_3 , est l'espèce la plus stable. Il se forme, en particulier, lors du grillage des minéraux sulfurés contenant de l'arsenic. Il sert aussi de matière première dans l'industrie (pescides, pharmacie, colorants, bois, métallurgie).

Il existe une forme amorphe et deux formes cristallines, dont la plus courante est la forme cubique (arsenolite).

Toxicité :

En exposition professionnelle (fonderies de cuivre), il a été mis en évidence une augmentation du nombre de morts dues à des cancers du tractus respiratoire. Le tabagisme ou le dioxyde de soufre renforcent ce risque.

Réactivité :

Sous l'action d'oxydants tels que l'ozone ou l'acide nitrique, l'anhydride arsénieux se transforme rapidement en pentoxyde de diarsenic, As_2O_5 (arsenic pentavalent).

De part ses propriétés acides, l'anhydride arsénieux se dissout facilement dans les solutions basiques avec formation d'arsénites :



Prélèvement dans l'air et analyse:

Le prélèvement du trioxyde de diarsenic dans l'air peut s'effectuer par barbotage dans une solution alcaline diluée ou par pompage sur un filtre imprégné de carbonate de sodium qui est ensuite soumis à une digestion acide.

L'analyse en solution aqueuse de As(III) peut se faire soit directement (par spectrophotométrie d'absorption atomique ou chromatographie ionique avec détection UV), soit après réduction en trihydrure d'arsenic (par spectrophotométrie d'absorption atomique ou colorimétrie).

1.4.2. L'arsine AsH₃(INRS, FT 53) :

Synonymes : trihydrure d'arsenic, hydrogène arsénier.

L'arsine est un produit peu utilisé dans l'industrie, mais il peut se former au cours de nombreuses opérations industrielles (nettoyage ou attaque acide de métaux, fabrication de l'hydrogène par électrolyse, ...).

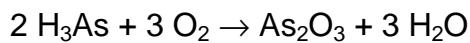
Il est gazeux à température ordinaire, plus lourd que l'air (densité par rapport à l'air : 2,69) et soluble dans l'eau.

Toxicité :

L'arsine est un gaz extrêmement toxique, qui induit en particulier la destruction des globules rouges du sang.

Réactivité :

L'arsine est un corps relativement stable. Il brûle dans l'air en donnant de l'eau et des fumées blanches d'anhydride arsénieux :



Prélèvement dans l'air et analyse:

En atmosphère de travail, on utilise une méthode colorimétrique au nitrate d'argent.

2. Les techniques d'analyse chimique globale

Les techniques d'analyse chimique globale sont celles qui s'appliquent sur la totalité de l'échantillon, c'est-à-dire sur un nombre important d'aérosols analysés en même temps. Elles donnent une information chimique moyenne. Elles peuvent présenter certains avantages, parmi lesquels la rapidité, le faible coût et la facilité de mise en oeuvre.

2.1. Les techniques de spéciation directe

- La diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique d'analyse semi-quantitative, non destructive, d'espèces cristallisées. Les diffractogrammes obtenus sont dépouillés à l'aide de bibliothèques de référence dans lesquelles les diffractogrammes d'espèces cristallisées connues sont stockés. Il est cependant nécessaire de connaître qualitativement la composition élémentaire de l'échantillon, afin de pouvoir identifier correctement les pics de diffraction observés (plusieurs solutions sont souvent possibles). C'est une technique assez courante, mais pas très sensible (limites de détection de l'ordre de quelques %), nécessitant des quantités de matière raisonnables (quelques mg). Appliquée aux prélèvements de particules atmosphériques, l'XRD permet d'identifier des composés cristallisés majeurs tels que le quartz ou la calcite. Les espèces contenant des éléments traces (tels que les éléments Pb, Ni, Cd, As) ne sont observées par XRD qu'à proximité des sources d'émission.

2.2. Les techniques de spéciation indirecte

- les extractions chimiques

Le principe des extractions chimiques consiste à mettre en contact les aérosols prélevés avec diverses solutions, choisies pour leurs propriétés chimiques (acidité, pouvoir réducteur, pouvoir oxydant, ...). Après contact suivant un protocole expérimental précis (temps de contact, température, conditions d'agitation, ...), l'élément recherché est dosé dans les solutions d'extraction. On en déduit des espèces probables de l'élément dans les aérosols et leur abondance relative. On dit que l'élément est lié:

- à une espèce basique (ex. un carbonate) lorsqu'il est extrait par une solution faiblement acide (pH5);
- à une espèce oxydée (ex. un oxyde) lorsqu'il est extrait par une solution réductrice;
- etc...

On peut soumettre le même échantillon d'aérosol à des extractions successives avec différentes solutions (on parle alors "d'extractions séquentielles"), ou bien décider que chaque nouvelle solution sera appliquée à un nouvel échantillon d'aérosol ("extractions parallèles").

L'inconvénient majeur des extractions séquentielles réside dans le manque de spécificité des solutions d'extractions utilisées.

En effet, en supposant que l'élément recherché (ex. le cadmium Cd) soit lié à une espèce oxydée (ex. l'oxyde de cadmium CdO), il s'avère souvent qu'une espèce oxydée sera mise en solution non seulement de manière totale par une solution réductrice, mais aussi de manière partielle par une solution faiblement acide.

Il en résulte que, si l'échantillon est soumis d'abord à une solution faiblement acide, puis ensuite à une solution réductrice, la présence d'un peu d'élément (ex. 20% du cadmium total) dans la solution d'extraction acide conduira à la conclusion erronée que l'élément existe sous une forme basique en faible proportion (environ 20%) alors que tel n'est pas le cas. La mise en solution du reste de l'élément (80% du cadmium total) dans la solution réductrice montrera bien que l'élément existe sous une forme oxydée, mais l'abondance de cette espèce oxydée sera sous-estimée (80% au lieu de 100%).

Pour pallier cet inconvénient, on peut décider d'appliquer chaque solution d'extraction à un échantillon neuf. Ainsi, si l'échantillon est prélevé sur filtre, on peut découper le filtre en deux moitiés égales et mettre en contact chaque moitié avec une solution différente. En reprenant l'exemple précédent, on obtient alors:

- Pour la mise en contact d'une moitié d'échantillon avec la solution faiblement acide, une libération partielle de l'élément (20% du cadmium total);
- Pour la mise en contact de l'autre moitié d'échantillon avec la solution réductrice, une libération totale de l'élément (100% du cadmium total).

Un expérimentateur averti peut alors soupçonner que la libération partielle de cadmium sous conditions faiblement acides est peut-être lié à un manque de spécificité de la solution d'extraction (d'autres analyses, physiques par exemple, confirmeront ou non son soupçon par la suite).

Cependant, les extractions parallèles présentent l'inconvénient de nécessiter de grandes quantités d'échantillon.

Plus généralement, la méthode des extractions chimiques nécessite de grandes quantités de matière, telles que celles prélevées au moyen d'échantillonneurs à grand débit (High Volume Sampler, HVS).

Application des extractions séquentielles aux métaux dans les aérosols

Chester et al. (1989) ont proposé un protocole d'extractions séquentielles en trois étapes.

Etape 1: obtention de la "fraction faiblement liée" du métal, par mise en contact de l'échantillon d'aérosol, sous agitation constante, avec une solution d'acéate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1 mol/L. Le métal ainsi extrait est considéré comme "faiblement lié" à la matière particulaire. Il serait d'origine plutôt anthropique, généré par des procédés à haute température, et se serait fixé sur des particules solides par condensation ou adsorption.

Etape 2: obtention de la "fraction oxydes/carbonates", par mise en contact du résidu solide de l'étape 1, sous agitation constante, avec de l'hydroxylamine (NH_2OH , HCl) 1 mol/L en milieu acide acétique (CH_3COOH) à 25%. Le métal ainsi extrait serait inclus dans des espèces de type oxydes de fer ou de manganèse ou de type carbonates.

Etape 3: obtention de la "fraction résiduelle", par attaque acide du résidu solide de l'étape 2, avec un mélange d'acides nitrique (HNO_3) et fluorhydrique (HF),

afin d'extraire le métal inséré dans des structures silicatées ou dans d'autres minéraux terrigènes résistants.

La somme des trois fractions donne la concentration totale de l'élément.

La figure 1 présente les résultats obtenus en appliquant ce protocole à deux échantillons d'aérosols particulaires :

- l'un d'origine naturelle provenant du Sahara;
- l'autre d'origine anthropique provenant d'une atmosphère urbaine.

On constate que les éléments présents dans l'aérosol urbain sont plus solubles que ceux de l'aérosol saharien, puisqu'ils sont plus présents dans les fractions "faiblement liés" et "oxydes/carbonates". Les auteurs expliquent cette solubilité plus grande par le fait que les éléments anthropogéniques de l'aérosol urbain sont générés par des procédés à haute température sous forme de vapeurs métalliques, qui se condensent par la suite à la surface des particules rencontrées et qui sont par conséquent peu liés. A l'opposé, les éléments d'origine naturelle de l'aérosol saharien sont insérés dans la structure de composés silicatés ou alumino-silicatés, très peu solubles (si ce n'est dans des acides très forts). Les auteurs déduisent aussi de leurs résultats que les éléments de l'aérosol urbain seront aussi plus biodisponibles, de fait de cette solubilité accrue.

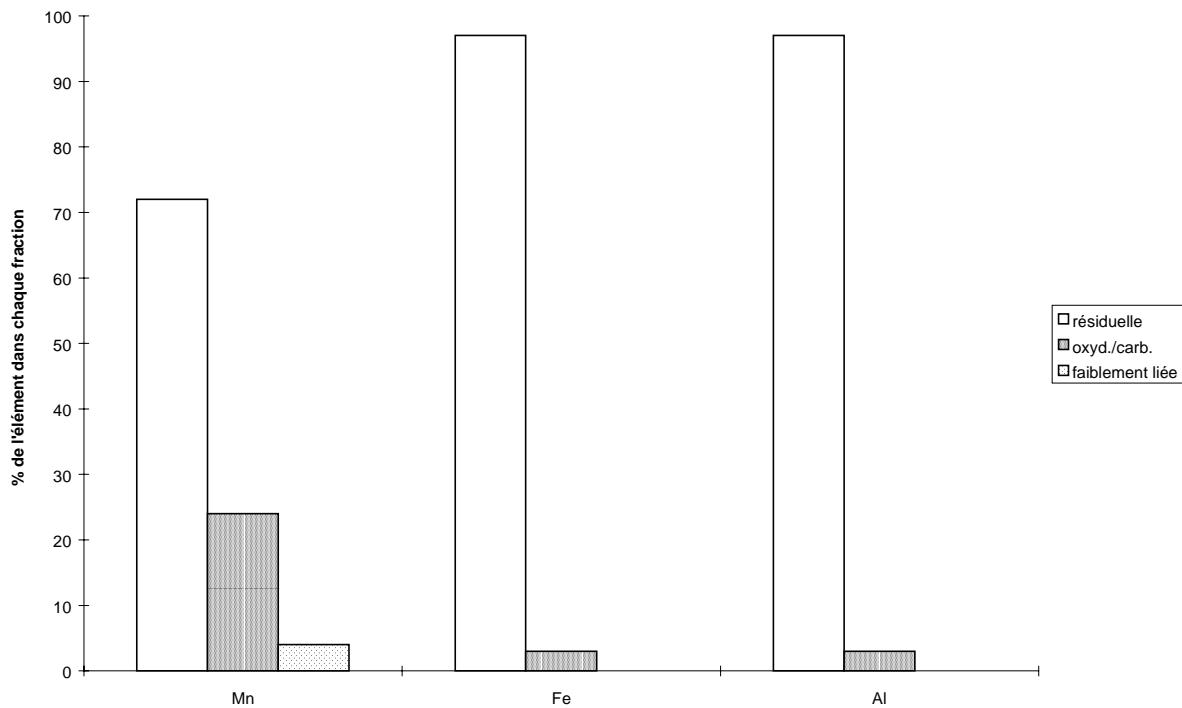
- les techniques d'analyse élémentaires (AAS, ICP, XRF, NAA)

Il existe plusieurs techniques d'analyse élémentaires globales, les plus courantes étant : la spectrométrie d'absorption atomique (AAS), la spectrométrie d'émission atomique (ICP), la spectrométrie de fluorescence X (XRF) et l'activation neutronique (NAA). Elles s'utilisent sans préparation de l'échantillon (XRF, NAA) ou après mise en solution des poussières (AAS, ICP). Les limites de détection sont variables, élevées pour l'XRF mais faibles pour l'ICP couplée à la spectrométrie de masse (ICP-MS). Elles s'utilisent, d'une part, pour la détermination des teneurs totales en élément et, d'autre part, pour doser les éléments dans les solutions d'extraction (cas des extractions chimiques).

2.3. Conclusion

Les techniques d'analyse chimique globale sont très couramment utilisées, en particulier les techniques d'analyse élémentaire. Les extractions chimiques, bien que parfois peu sélectives et peu sensibles, peuvent être appliquées à la spéciation des éléments dans les poussières atmosphériques.

(a) aérosol saharien



(b) aérosol urbain

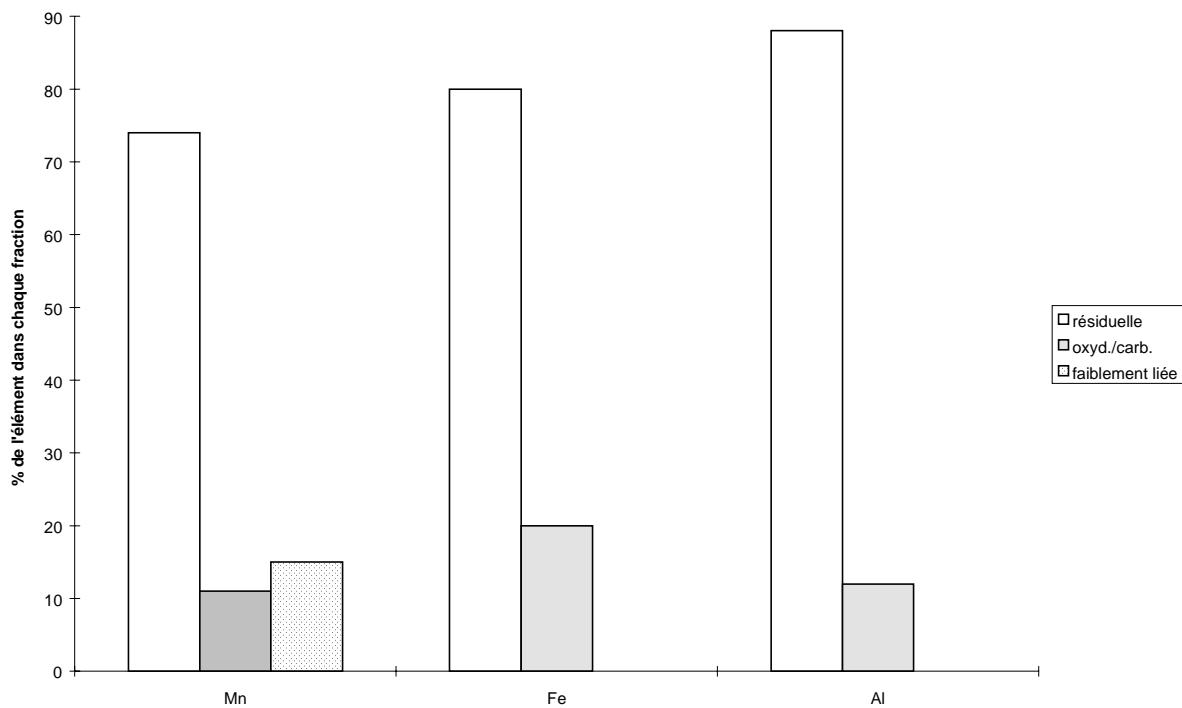


Figure 1 – Distribution du manganèse (Mn), du fer (Fe) et de l'aluminium (Al), obtenue par un protocole d'extractions chimiques séquentielles en trois étapes, pour deux échantillons d'aérosols particulaires différents : (a) aérosol saharien, (b) aérosol urbain. Les pourcentages sont exprimés par rapport à la teneur totale de l'élément. (D'après Chester et al., 1989).

3. Les techniques d'analyse chimique des particules individuelles

Les techniques d'analyse chimique des particules individuelles sont celles qui s'appliquent sur des aérosols pris un par un. Dans ce rapport, nous avons étendu cette appellation aux techniques qui s'appliquent sur une très petite surface d'échantillon (jusqu'à quelques millimètres carrés).

Elles permettent de mettre en évidence certaines espèces minoritaires qui, de part leur concentration trop faible dans l'échantillon global, ne sont pas caractérisées par les techniques d'analyse chimique globale (mais qui peuvent être très toxiques même à faible concentration).

Pour que l'analyse soit statistiquement significative, il faut qu'un grand nombre de particules (plusieurs centaines à plusieurs milliers) soient analysées. Il en résulte que ces techniques peuvent se révéler lentes, chères et d'un usage difficile, réservé à quelques spécialistes.

Parmi les techniques d'analyse chimique de particules individuelles, les plus courantes sont celles permettant l'analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire locale est devenue micrométrique voire nanométrique. Il est possible actuellement de dresser une carte des éléments sur une aire bien spécifique de la zone d'échantillon analysée avec une résolution spatiale de l'ordre du micron voire moins.

La microscopie électronique analytique ESEM-EDX (microscopie électronique à balayage environnemental couplée à l'analyse X en dispersion d'énergie) et WDS (analyse X en dispersion de longueur d'onde) offre depuis un certain nombre d'années une analyse élémentaire locale avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. En outre, la technique ESEM permet l'observation et l'analyse d'échantillons sans préparation. La reconstitution d'images d'éléments à partir des techniques électroniques apporte une contribution importante dans beaucoup de domaine de l'Environnement (aérosols de pollution, sols et sédiments pollués).

La microsonde photonique X du rayonnement synchrotron permet par l'analyse de la fluorescence X d'accéder à la distribution spatiale des éléments dans des échantillons de l'environnement avec une très bonne sensibilité et une très bonne résolution spatiale. Des certains cas cette technique pourra être mise œuvre. La mise au point de la microsonde nucléaire (microPIXE) permet d'utiliser un faisceau d'ions légers (H^+) focalisé sur quelques microns d'une surface d'échantillon et d'exploiter les rayons X induits. Cet équipement est accessible dans des laboratoires spécialisés (Pierre Sue du CEA). Le développement récent des techniques d'imagerie à la microsonde nucléaire permet d'identifier les éléments présents même à l'état de traces et d'établir des cartes d'une surface spécifique de l'échantillon.

Les microsondes photoniques utilisant la lumière UV, visible et infrarouge permettent de focaliser la lumière sur un ou plusieurs microns carrés d'une surface d'échantillon et d'analyser la lumière diffusée, émise ou absorbée issue de ce microvolume d'échantillon.

La microspectrométrie Raman exploite la diffusion Raman.

La microspectrométrie infrarouge exploite la lumière infrarouge absorbée.

Les deux techniques de microanalyse moléculaire qui utilisent deux manifestations physiques différentes ont leur spécificité propre, mais ont en commun le fait d'utiliser des échantillons sans préparation particulière et dans des conditions *in situ*.

Le développement relativement récent des techniques d'imagerie, à la microsonde Raman en particulier, a permis d'accéder à une information plus riche. Le développement récent de traitements numériques efficaces des informations spectrales permet d'accéder à l'identification directe des espèces chimiques, leurs concentrations et leurs répartitions sur la surface analysée.

3.1. Les techniques de spéciation directe

Parmi les techniques d'analyse chimique de particules individuelles, il existe des techniques de spéciation directe :

- diffraction électronique : la diffraction électronique est une technique d'analyse permettant de caractériser les structures cristallines, généralement associée à la microscopie électronique à transmission (TEM). De ce fait, compte-tenu de la préparation délicate et parfois longue des échantillons destinés à une observation par TEM, son usage est limité.
- microspectrométries vibrationnelles Raman et Infrarouge : les microspectrométries vibrationnelles utilisent un rayonnement UV, IR ou Visible. Le rayonnement diffusé ou transmis est exploité. Les spectres obtenus peuvent être comparés à des bibliothèques de référence.

Dans le cas de la microspectrométrie Raman, le rayon laser incident peut être focalisé sur de très petites surfaces (de l'ordre du micromètre carré) et permettre l'analyse de particules individuelles microniques. Des espèces cristallisées et amorphes peuvent être identifiées qualitativement, pourvu qu'elles soient référencées. Néanmoins, certains phénomènes parasites peuvent survenir en fonction de la matrice, tel que la fluorescence en présence de matière organique. Au contraire, la microspectrométrie infrarouge convient bien aux espèces organiques, mais elle ne peut pas s'appliquer à d'aussi petites surfaces.

L'application des spectrométries vibrationnelles au cas des particules atmosphériques est relativement récente et en cours de développement. La microspectrométrie Raman a été appliquée avec succès à la spéciation du plomb dans des poussières industrielles (Sobanska et al., 1999).

3.2. Les techniques de spéciation indirecte

Parmi les techniques d'analyse chimique de particules individuelles, plusieurs techniques permettent de reconnaître certaines espèces indirectement, par exemple en caractérisant des compositions élémentaires caractéristiques (cas de la microsonde électronique WDS) ou en identifiant des "fragments" moléculaires caractéristiques (cas de la spectrométrie de masse, par exemple LMMS).

Ces différentes techniques physiques d'analyse peuvent se distinguer par la nature du faisceau utilisé (électrons, ions, photons) :

- microsondes électroniques (EPXMA, EELS, AES)
- microsondes ioniques (PIXE, RBS, SIMS)
- utilisation de rayons X très énergétiques (microXRF, XANES, EXAFS)
- utilisation de rayons laser : LMMS (Laser Microprobe Mass Spectrometry)

Cette liste n'est pas exhaustive. Certaines de ces techniques sont employées depuis plusieurs dizaines d'années pour l'analyse des particules atmosphériques (EPXMA, PIXE), dans le cadre d'activités de recherche essentiellement. D'autres, en

particulier les techniques utilisant des rayons X issus de rayonnements synchrotron (microXRF, XANES, EXAFS), sont très rares et réservées à la recherche fondamentale. L'application de ces techniques aux particules atmosphériques est globalement en cours de développement.

Les caractéristiques principales de ces techniques sont présentées dans le tableau 3.

Un exemple d'utilisation de ces techniques pour la spéciation des éléments dans les particules atmosphériques est fourni par Allen et al. (1996). Ces derniers ont employées une technique couplant une désorption/ionisation par laser (LDI) suivie d'une analyse par spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS) au cas de la spéciation de l'arsenic particulaire. Allen et al. (1996) ont mis en évidence la formation par LDI d'anions caractéristiques de certains oxydes d'arsenic (As_3O_5^- à partir de As_2O_3 et As_3O_8^- à partir de As_2O_5), qu'ils peuvent ensuite analysé par spectrométrie de masse pour en déduire les teneurs en oxydes correspondants. Ce protocole a cependant uniquement été testé sur des échantillons reconstitués.

3.3. Conclusion

Les techniques d'analyse chimique de particules individuelles sont relativement récentes. Mis à part l'analyse par microsonde électronique, qui peut être automatisée (reconnaissance, analyse morphologique et analyse chimique élémentaire des particules automatiques), la plupart des autres techniques sont plus laborieuses et requièrent un personnel très spécialisé.

technique	EPXMA	EELS	AES	PIXE	RBS	SIMS	LMMS
	electron probe Xray microanalysis	electron energy loss spectrometry	auger electron spectrometry	proton induced Xray energy	rutherford backscattering spectrometry	secondary ion mass spectrometry	Laser mass spectrometry
nature du faisceau	électrons	électrons	électrons auger 50-2000eV ou ions (ablation surface)	protons	protons	O2+, O2- ou Cs+	(ablation) laser Nd-YAG IR,VIS ou UV variable
taille du faisceau	10 nm			0,5 µm	0,5 µm	50 - 200 nm	quelques µm
énergie du faisceau	5 - 20 keV	200 keV	1 - 30 keV	1 - 4 MeV	2 - 4 MeV	1 - 30 keV	de l'ordre du GW/cm2
imagerie	electrons secondaires	par TEM				ions secondaires	taille par lumière réfléchie
signal d'analyse détecté	RX émis	énergie des électrons transmis	électrons auger 50-2000eV	RX émis	protons rétrodiffusés	ions secondaires	ions de la surface
détecteur d'analyse	diode Si(Li) si EDX (deux) ou prisme si WDX (trois)	prisme ou secteur magnétique	détecteur multicanaux	diode Si(Li) EDX (deux) souvent couplé à RBS	protons rétrodiffusés souvent couplé à PIXE	MS (déviation magnétique ou quadripôle)	TOF-MS ou TOF-FT-MS
analyse quantitative	oui	oui	oui	multiélémentaire	oui sans étalon	multiélémentaire	oui
éléments analysés	Z>11 (Na); C,O,N si fenêtre fine	Z>3 (Li)	Z>3 (Li), bon pour Z<13 (Al), lourds mal détectés	Z>20 (Ca) ou Z>11 (Na)	tous, mais légers avec LD élevée		tous
répartition élémentaire	oui	oui		oui	oui	oui	
destructive	parfois	parfois	oui	non	non	oui	oui
pression de la chambre	vide	ultravide	ultravide 10^{-8} à 10^{-10} torr	vide 10^{-6} torr	vide 10^{-6} torr		vide 10^{-8} torr
précision	5%	10%	10%	10 - 20%	2 - 10%		20 - 40% (TOF-MS)
Résolution latérale	0,1 - 5 µm	<10nm	10 nm	0,5 µm	0,5 µm	0,5 µm	0,5 - 3 µm
Résolution axiale	0,5 - 5 µm	10 - 100 nm	0,5 - 10 nm variable	2 - 40 µm variable	40 A - 2 µm	1 - 2 nm ou 0,5 - 5 nm/s	1 µm
limite de détection	1000 ppm, 0,1% atomique	100 ppm	100 ppm	0,1-10 ppm, 10^{-11} g	ppm si élément lourd	10^{-15} g si élément, 10^{-18} g si anion	quelques ppm, le ppm si (TOF-FT-MS)
durée d'analyse	18s/particule pour analyse automatisée 30 éléments	50 min si balayage 0-2000eV, 8 s si PEELS (parallel)		15 min			<1s (acquisition seule)
taille minimale	0,1 µm	<1µm	<1µm	1µm et 1pg	1µm et 1pg	0,001 nm ³	0,3 µm
support d'échantillon	membrane+film conducteur ou pastille d'aluminium	coupe ultrafine 35-45 nm ou grille de cuivre	échantillon conducteur compatible avec ultravide	filtre polycarbonate 22-47mm	filtre polycarbonate 22-47mm	membrane + film conducteur	film de Formvar (polyvinylformal) sur grille de cuivre

Tableau 3 – Caractéristiques principales des techniques de spéciation indirecte de particules individuelles.

4. Les schémas de spéciation des éléments Pb, Ni, Cd et As dans l'air ambiant

4.1. Plomb

Différents types de prélèvements et de techniques analytiques ont été mis en œuvre pour l'étude de la spéciation du plomb particulaire. Mais la plupart des études menées se basent sur des prélèvements de particules effectués dans l'enceinte des usine de production ou de raffinage de plomb ou à proximité immédiate. Les prélèvements sont réalisés par filtration (Clevenger et al., 1991 ; Aragon Pina et al., 2000), impaction (Spear et al., 1998) ou en masse (Sobanska et al., 1999). Les analyses chimiques sont conduites globalement (XRF, INAA, ICP, XRD, XPS, extractions chimiques, ...) ou sur des particules individuelles (microanalyse X, MEB-EDS). La plupart des auteurs utilisent des combinaisons de techniques chimiques et physiques, globales et locales.

Clevenger et al. (1991) ont étudié les émissions particulaires d'une fonderie de plomb. Ils proposent un prélèvement sur filtre, suivi d'une extraction par liqueur lourde (séparation densimétrique). Les fractions "lourde" et "légère" ainsi obtenues sont analysées par différentes techniques d'analyse chimique globale (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, XRD, AAS, extractions chimiques). Le schéma d'extractions proposé comporte cinq étapes (tableau 4)

Fraction	Extractant	Espèces de plomb mises en solution
1	Chlorure de magnésium 1M, pH 7	Sulfates (PbSO_4)
2	Acétate d'ammonium 0,5M, pH7	Sulfates (PbSO_4) + certains oxydes (PbO)
3	Pyrophosphate de sodium 0,1M, pH 7	Sulfates (PbSO_4) + certains oxydes (PbO) + carbonates (PbCO_3)
4	EDTA 0,1M, pH 7	Sulfates (PbSO_4) + tous les oxydes (PbO , Pb_3O_4 , PbO_2) + carbonates (PbCO_3)
5	Acide nitrique 4M à 100°C	Tous les composés précédents + sulfures (PbS)

Tableau 4 – Schéma de spéciation du plomb de Clevenger et al. (1991).

Spear et al. (1998) utilisent aussi un schéma de spéciation par extractions chimiques séquentielles, assez semblable au précédent (tableau 5). Cependant, ils améliorent la méthodologie en appliquant directement leur protocole sur des poussières prélevées par un impacteur en cascade, dans les différentes atmosphère de travail d'une fonderie de plomb. Ils obtiennent ainsi la distribution chimique du plomb en fonction de la taille des particules. Ils s'affranchissent également d'un traitement préalable des échantillons (tel qu'une séparation densimétrique). En complément des extractions chimiques, les auteurs utilisent la XRD.

Fraction	Extractant	Espèces
Soluble	Chlorure de magnésium 1M, pH 7	PbO , PbSO_4
Carbonaté e	Acétate de sodium 1M, pH5	PbCO_3
Oxydée	Hydroxylamine 0,04M en milieu acide acétique 25% à 96°C	
Organique	Eau oxygénée 30% + acide nitrique 0,02M à pH2 et 85°C, avec reprise par de l'acétate d'ammonium acidifié	PbS
Résiduelle	Acides nitrique, fluorhydrique et eau régale	

Tableau 5 – Schéma de spéciation du plomb de Spear et al. (1998).

Sobanska et al. (1999) ont utilisé une combinaison de techniques physiques globales (XRF, ICP, XRD) et de techniques locales (ESEM-EDS, microspéctrométrie Raman) pour étudier la spéciation du plomb dans les émissions de poussières d'une unité de production de plomb et de zinc. Les prélèvements ont été effectués "en masse", à partir des particules retenues sur les filtres dépoussiéreurs.

Enfin, Aragon-Pina et al. (2000) ont étudié la spéciation du plomb dans des aérosols urbains, collectés à une dizaine de kilomètres d'un important complexe industriel (production d'arsenic, de zinc et de cuivre), par analyse chimique de particules individuelles par SEM-EDS et traitement statistique des résultats obtenus.

4.2. Nickel

Un schéma de spéciation du nickel particulaire dans les atmosphères de travail a été proposé par Zatka et al. (1992). Il repose sur des extractions chimiques sélectives, menées de manière séquentielle. L'échantillon de poussières est mis en contact, successivement, avec différents extractants chimiques permettant de distinguer quatre groupes de composés nickélières : soluble à l'eau, "sulfuré", métallique et "oxydé" (ou insoluble à l'eau). Après chaque extraction, le nickel en solution dans les lixiviats est dosés par spectrométrie d'absorption atomique (FAAS). Ce protocole tient compte d'un nombre limité d'espèces de nickel, les plus fréquemment rencontrées dans les atmosphères de travail ou dans les émissions industrielles (sels, sulfures, alliages métalliques, oxydes).

Fraction	Extractant	Spèces de nickel visées
Soluble à l'eau	Citrate d'ammonium 0,1 M à pH 4,4	Sels (sulfate, chlorure)
Sulfurée	1/3 vol. eau oxygénée 30% + 2/3 vol. citrate d'ammonium 0,1 M à pH 4	Sulfures (Ni_3S_2 , NiS , Ni_3S_4 , $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$) Arséniures (NiAs , Ni_5As_2 , $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$) Séléniums (NiSe) Tellurures (NiTe)
Métallique	Méthanol anhydre + brome	Métalliques (Ni, alliages de nickel, aciers)
Oxydée	Acides nitrique et perchlorique	Oxydes (NiO) Oxydes complexes (NiFe_2O_4) Silicates (Ni_2SiO_4)

Tableau 6 – Schéma de spéciation du nickel de Zatka et al. (1992).

Le protocole est proposé pour des prélèvements effectués sur filtre en fibre de quartz avec un échantillonneur de type High Volume Sampler. Les filtres en fibre de verre sont à proscrire, à cause de leur alcalinité qui peut transformer des sels de nickel solubles dans l'eau (de type sulfate, chlorure) en sels de nickel basiques (de type hydroxysulfate $\text{Ni}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z$ ou hydroxycarbonate $\text{Ni}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$) beaucoup moins solubles. De même, afin d'éviter une altération de la spéciation originale par hydratation ou oxydation, il est recommandé de n'utiliser que des prélèvements récents. Pour la spéciation des poussières industrielles, des quantités de poussières de l'ordre de 10 mg contenant quelques microgrammes de nickel ont été utilisées par Zatka et al. (1992).

Ce schéma de spéciation a été testé de façon satisfaisante dans le cadre d'une intercomparaison entre 17 laboratoires originaires de 8 pays.

Néanmoins, ce schéma n'a, à notre connaissance, pas été appliqué à des échantillons de poussières collectées dans l'air ambiant. La présence de matière organique, en particulier, peut compliquer la procédure, ainsi que les faibles teneurs

en nickel total rencontrées dans l'air ambiant par rapport aux atmosphères industrielles.

4.3. Cadmium

Un schéma de spéciation du cadmium particulaire a été proposé par Profumo et al. (1998). Il a été appliqué à des échantillons de poussières collectés, sur filtre en fibre de verre ou en acétate de cellulose, à proximité d'une centrale thermique au charbon, ainsi que sur un échantillon certifié de particules urbaines. Ce schéma repose sur des extractions chimiques sélectives, menées de manière séquentielle. L'échantillon de poussières est mis en contact, successivement, avec différents extractants chimiques permettant de distinguer quatre à cinq groupes de composés cadmifères : soluble à l'eau, "oxydé", métallique, "sulfuré" et "lié à des alumino-silicates). Après chaque extraction, le cadmium en solution dans les lixiviats est dosés par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (GFAAS). Ce protocole tient compte des espèces de cadmium les plus fréquentes (sels, oxydes, métal, sulfures) et aussi de quelques espèces plus rares telles que le sélénium de cadmium CdSe (impureté présente dans beaucoup de minéraux cadmifères) et le cadmium inclus dans des matrices alumino-silicatées (que l'on peut rencontrer dans des poussières industrielles issues des centrales thermiques au charbon en particulier).

Fraction	Extractant	Espèces de cadmium visées
Soluble à l'eau	H ₂ O	Sels solubles de Cd divalent (sulfate, chlorure)
Oxydée	Tampon citrate (acide citrique + citrate de sodium) 0,5 M à pH 7,4	CdO
Métallique	Nitrate d'ammonium 1 M à pH 4,6	Cd (0)
Sulfurée	Acide nitrique concentré, à chaud	CdS, CdSe
Alumino-silicatée	Acides fluorhydrique et sulfurique	Alumino-silicatées

Tableau 7 – Schéma de spéciation du cadmium de Profumo et al. (1998).

Le protocole est proposé pour des prélèvements effectués sur filtre en fibre de verre ou en acétate de cellulose. Les tests réalisés sur des particules urbaines certifiées (NIST 1648, 75 mg Cd/kg) concernaient des quantités de poussières de l'ordre de 4-6 mg, soit 300-450 ng de Cd.

Des protocoles modifiés sont proposés par les mêmes auteurs dans le cas où la présence de sel de cuivre divalent Cu(II) ou de zinc métal Zn(0) est suspectée. En effet, le cuivre divalent Cu(II) oxyde le cadmium métal Cd(0) entraînant une surestimation du cadmium soluble. A l'opposé, le zinc métal Zn(0) réduit le cadmium divalent en cadmium métal.

D'après les auteurs, ce schéma ne peut pas être appliqué, tel quel, à n'importe quel type de prélèvement atmosphérique, en raison des nombreuses interférences possibles avec la matrice.

4.4. Arsenic

4.4.1 Le schéma de spéciation de Spini et al. (1994)

Il existe un schéma de spéciation des espèces d'arsenic les plus courantes dans l'air ambiant, mis au point par Spini et al. (1994). Il permet de quantifier les proportions respectives d'arsenic particulaire et gazeux, d'As(III), d'As(V), d'As élémentaire, d'arsenic organique (MMA, DMA) et d'arsine.

Dans ce schéma, l'air est d'abord filtré sur deux membranes en acétate (ou nitrate) de cellulose, montées en parallèle, pour retenir les espèces particulaires (l'une des membranes sert à déterminer les espèces particulaires inorganiques, l'autre les espèces particulaires organiques). Puis l'air filtré est envoyé dans deux barbotteurs successifs :

- l'un, contenant une solution basique d'hydroxyde de sodium NaOH 0,4%, pour retenir les espèces volatiles (liquide, vapeur, gaz) excepté l'hydrure;
- l'autre, contenant une solution oxydante de permanganate de potassium KMnO₄ 0,3%, pour retenir l'hydrure sous forme d'arséniate.

- Pour caractériser les espèces particulaires inorganiques, les poussières collectées sur la membrane cellulosique sont soumises à deux extractions successives :

- l'une avec une solution basique de soude NaOH 2% et de carbonate de sodium Na₂CO₃ 3% (nécessaire pour solubiliser l'arséniate de calcium), pour extraire les espèces de valence +3 et +5;
- l'autre avec de l'acide nitrique (HNO₃) pour solubiliser l'arsenic élémentaire.

Un premier échantillon de la solution basique à base de NaOH/Na₂CO₃ sert à analyser quantitativement l'As(+III) par voltamétrie à impulsion différentielle (DPV). Par ajout d'acide chlorydrique concentré et de disulfite de sodium, on provoque dans un second échantillon la réduction de l'As(+V) en As(+III), que l'on dose par la même méthode. La différence entre les deux résultats permet d'obtenir la concentration d'As(+V). Quant à la solution d'acide nitrique, l'arsenic élémentaire qu'elle contient est dosé par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (GFAAS).

- Pour caractériser les espèces particulaires organiques, les poussières collectées par filtration sont mises en contact avec NaOH 0,4%. Les espèces d'arsenic +3 et +5 (dont MMA, DMA) sont mises en solution tandis que l'arsenic élémentaire et l'arséniate de calcium restent sur le filtre. Après ajout d'acide citrique jusqu'à obtention d'un pH 4, on peut doser le MMA et le DMA en solution par voltamétrie à impulsion différentielle (DPV).

- Pour caractériser les espèces volatiles autres que l'arsine, on procède à l'analyse de As(+III) sur un échantillon de la solution de soude par DPV, et à l'analyse de MMA et DMA sur un autre échantillon de la même solution par la même technique.

- L'analyse de l'arsine, piégé dans la solution de permanganate sous forme d'arséniate, se fait par GFAAS.

Séparation Gaz/Particules			
Traitement des gaz		Traitement des particules	
Extractants	Espèces visées	Extractants	Espèces visées
Soude NaOH 0,4%	Espèces volatiles (sauf hydrure)	Attaque alcaline par NaOH/Na ₂ CO ₃	As(+III) et As(+V)
Permanganate de potassium KMnO ₄ 0,3%	AsH ₃	Attaque acide par l'acide nitrique HNO ₃	As métal

Tableau 8 – Schéma de spéciation de l'arsenic de Spini et al. (1994).

De nombreux interférents, provoquant des vagues polarographiques aux mêmes potentiels électriques que les espèces d'arsenic, existent. Spini et al. (1994) proposent différentes variantes de leur procédure si leur présence est suspectée.

4.4.2. Le schéma de spéciation simplifié de Talebi (1999)

Talebi (1999) a testé un schéma de spéciation simplifié, permettant de quantifier l'As(III) et l'As(V) particulaires, sur des particules prélevées dans l'air ambiant de la ville d'Isfahan en Iran (sur le site de l'université).

Les particules ont été prélevées au moyen d'un high-volume sampler HVS, à un débit de 1 m³/min pendant 12h, sur un filtre en fibres de quartz.

Après digestion de la matière particulaire par un mélange d'acides sulfurique et nitrique 1:2 (v/v) à 90°C pendant 1h, l'arsenic total en solution est déterminé par spectrométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrure (HG-AAS), pour réduire les espèces d'arsenic en arsine. L'analyse de l'As(III) se fait suivant la même procédure, mis à part l'ajout d'un tampon acétique pour maintenir le pH à 5 et la desaération de la solution par barbottage d'azote. La quantité d'As(V) est calculé par différence entre l'arsenic total et l'As(III).

4.4.3. La spéciation des arsines (Pantsar-Kallio et Korpela, 2000)

La spéciation des arsines (arsine, MMA, DMA, TMA), espèces volatiles d'arsenic très toxiques, peut être effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). La durée de l'analyse est d'environ 2 minutes. Les limites de détection sont inférieures à 200 pg.

4.5. Conclusion

Les schémas de spéciation des éléments Pb, Ni, Cd et As dans les aérosols atmosphériques reposent encore majoritairement sur les techniques d'analyse chimique globales, et en particulier sur les extractions chimiques séquentielles.

La spéciation du plomb, étudiée depuis plusieurs années, a aussi été établie par SEM-EDS, technique d'analyse locale.

De plus, d'autres techniques d'analyse chimique locale, " prometteuses ", sont en cours d'application (PIXE, microspectrométrie Raman).

Conclusion

La spéciation des éléments Pb, Ni, Cd et As dans l'air ambiant reste à être clairement établie, pour différents types de site (urbain, rural).

Les schémas de spéciation trouvés dans la littérature scientifique reposent encore majoritairement sur les techniques d'analyse chimique globales, et en particulier sur les extractions chimiques séquentielles, bien que celles-ci manquent parfois de sélectivité et de sensibilité.

Les techniques d'analyse chimique de particules individuelles sont relativement récentes. Mis à part l'analyse par microsonde électronique, qui peut être automatisée (reconnaissance, analyse morphologique et analyse chimique élémentaire des particules automatiques), la plupart des autres techniques sont plus laborieuses et requièrent un personnel très spécialisé. Néanmoins, plusieurs techniques "prometteuses" sont en cours d'application (PIXE, microspectrométrie Raman).

Par ailleurs, les études les plus complètes mettent en œuvre tout un ensemble de techniques complémentaires, globales et locales, physiques et chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

Allen T.M., Bezabeh D.Z., Smith C.H., McCauley E.M., Jones A.D., Chang D.P.Y., Kennedy I.M. and Kelly P.B. (1996), " Speciation of arsenic oxides using laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry ", *Analytical Chemistry*, 1996, vol. 68, pp.4052-4059.

Alloway B.J. (1990) *Heavy metals in soils*. Blackie and Son Ltd, London.

Andersen I., Berge S.R. and Resmann F. (1998) " Speciation of airborne dust from a nickel refinery roasting operation ", *Analyst*, april 1998, vol. 123, pp. 687-689.

Aragon Pina A., Torres Villasenor G., Monroy Fernandez M., Luszczewski Kudra A. and Leyva Ramos R. (2000), " Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico ", *Atmospheric Environment*, 2000, vol. 34, pp. 4103-4112.

Clevenger T.E., Saiwan C. and Koirtyohann S.R. (1991), " Lead speciation of particles on air filters collected in the vicinity of a lead smelter ", *Environmental Science and Technology*, 1991, vol. 25, pp. 1128-1133.

Florence T.M. (1986) Electrochemical approaches to trace element speciation in water: a review. *Analyst*, 1986, vol.111, n°5, pp.489-505.

INRS (Institut National de Recherche et Sécurité), Fiche Toxicologique n°53 " Trihydrure d'arsenic ", 1997, 4 pages.

INRS, Fiche Toxicologique n°60 " Cadmium et composés minéraux ", 1997, 6 pages.

INRS, Fiche Toxicologique n°68 " Nickel et composés minéraux ", *Cahiers de Notes Documentaires*, 1988, n°133, pp. 769-774.

INRS, Fiche Toxicologique n°89 " Trioxyde d'arsenic ", *Cahiers de Notes Documentaires*, 1989, n°136, pp. 543-548.

INRS, Fiche Toxicologique n°99 " Plomb tétraméthyle, plomb tétra éthyle ", 1980, 5 pages.

INRS, Fiche Toxicologique n°192 " Arsenic et ses composés minéraux ", *Cahiers de Notes Documentaires*, 1983, n°113, pp. 605-610.

Labrot F., Ribera D., Tisnerat G., Narbonne J.F., Cabridenc R. (1996) " Contamination des écosystèmes et effets biologiques ", dans *Aspects analytiques du plomb dans l'environnement*, M. Morlot (coordinateur), Technique et Documentation, Paris.

Mathé F., Robache A., Galloo J.C. (1999) " Conditions de prélèvements des particules en vue de l'analyse des métaux ". *Rapport LCSQA, Ecole des Mines de Douai, Etude n°5*, décembre 1999.

Matschullat J. (2000), "Arsenic in the geosphere – a review", *The Science of the Total Environment*, 2000, vol. 249, pp.297-312.

Ministère de l'Emploi et de la Solidarité , Le Secrétaire d'Etat à la Santé, Communiqué de presse du 8 avril 1998 (disponible sur internet à l'adresse: http://www.sante.gouv.fr/htm/actu/31_980408.htm).

Moulin J.J., Clavel T., Roy D., Dananché B., Marquis N., Févotte J., Fontana J.M. (2000), "Risque de cancers bronchopulmonaires dans une usine sidérurgique", *Cahiers de Notes Documentaires-Hygiène et Sécurité du Travail*, n°180, 3^{ème} trimestre 2000, pp. 49-59.

Pantsar-Kallio M. and Korpela A. (2000), "Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 410, pp. 65-70.

Person M. (1996) "Le plomb dans l'air ambiant", dans *Aspects analytiques du plomb dans l'environnement*, M. Morlot (coordinateur), Technique et Documentation, Paris.

Profumo A., Spini G., Cucca L. and Zecca E. (1998), "Sequential extraction procedure for speciation of inorganic cadmium in emissions and working areas", *Talanta*, vol. 47, pp. 605-612.

Salomon A. (1999) Suppression de l'essence plombée à partir du 1er janvier 2000. *Pollution atmosphérique*, 1999, n°0164, pp.77-78.

Sobanska S., Ricq N., Laboudigue A., Guillermo R., Brémard C., Laureyns J., Merlin J.C., Wignacourt J.P. (1999) Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, pp. 1334-1339.

Spear T.M., Svee W., Vincent J.H. and Stanisich N. (1998), "Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting", *Environmental Health Perspectives*, september 1998, Vol. 106, N°9, pp. 565-571.

Spini G., Profumo A., Riolo C., Dalla Stella C., Zecca E. (1994) Speciation of arsenic in the atmosphere. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1994, vol. 46, pp. 81-95.

Spokes L.J. and Jickells T.D. (1995) "Speciation of metals in the atmosphere", in *Chemical speciation in the environment*, A.M. URE and C.M. DAVIDSON (editors), Blackie Academie &Professional, London.

Talebi S.M. (1999), "Speciation of arsenic in airborne particulate matter", *Fresenius Environmental Bulletin*, 1999, n°8, pp. 059-064.

Van Borm W., Wouters L., Van Grieken R., Adams F. (1990) Lead particles in an urban atmosphere : an individual particle approach. *The Science of the Total Environment*, 1990, vol. 90, pp. 55-66.

Van Malderen H., Hoornaert S. van Grieken R. (1996) Identification of individual aerosol particles containing Cr, Pb, and Zn above the North Sea. *Environmental Science and Technology*, 1996, vol.30, pp.489-498.

Zatka V.J., Warner J.S., Maskery D. (1992) Chemical speciation of nickel in airborne dust: analytical method and result of an interlaboratory test program. *Environmental Science and Technology*, 1992, vol.26, pp. 138-144.