



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Spéciation des métaux

***Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air***

Convention 31/2001

Patrice DELALAIN

*Unité Chimie de l'Environnement
Direction des Risques Chroniques*

Décembre 2002

Spéciation des métaux

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Convention 31/2001

DECEMBRE 2002

P. DELALAIN

Ce document comporte 22 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Patrice DELALAIN	Anne MORIN	Martine RAMEL
Qualité	Unité Chimie de l'Environnement Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité Chimie de l'Environnement Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	3
2. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE GLOBALE	5
3. MATÉRIEL ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	6
3.1 Microscopie électronique à balayage	6
3.2 Conditions expérimentales principales	7
4. PRÉLÈVEMENTS ET FILTRES	7
4.1 Prélèvements	7
4.2 Filtres	7
5. ANALYSE AUTOMATISÉE DE PARTICULES PAR ESEM_EDS	8
5.1 Principe simplifié	8
5.2 Métrologie	8
6. RÉSULTATS	11
6.1 Première campagne	11
6.2 Deuxième campagne	13
7. CONCLUSIONS	19
8. PERSPECTIVES	19
9. BIBLIOGRAPHIE	21
10. LISTE DES ANNEXES	22

1. RESUME

La connaissance des différentes formes chimiques des métaux lourds présents dans l'air ambiant, ainsi que de leur répartition granulométrique dans la phase particulaire sont indispensables pour évaluer leur impact sur la santé humaine.

Dans le cadre des travaux du LCSQA pour l'année 2000, l'EMD avait effectué une synthèse bibliographique des méthodes existantes pour déterminer la spéciation des métaux dans l'air ambiant.

Suite à cette étude, le présent programme, mené conjointement par l'EMD et l'INERIS, en collaboration avec des laboratoires universitaires, a comme objectif de tester la faisabilité des principales techniques de spéciation physico-chimique, et d'en évaluer la pertinence et la complémentarité pour les métaux visés par la réglementation, en particulier le plomb (Pb), le Cadmium (Cd), et l'Arsenic (As).

Quatre techniques analytiques complémentaires, ont été mises en œuvre par différents laboratoires, en parallèle, sur des prélèvements atmosphériques réalisés sur des sites à proximité d'émetteurs industriels de Pb, de Zn, de Cd et d'As :

- l'ICP-MS (EMD), permet une analyse quantitative globale des métaux,
- la microsonde RAMAN (LASIR-USTL à Lille), permet une caractérisation des différentes espèces moléculaires présentes sur le filtre (spéciation chimique directe),
- la microsonde nucléaire couplée à l'analyse PIXE (CENBG à Bordeaux), permet une analyse élémentaire quantitative de quelques particules d'un échantillon,
- la microscopie électronique à balayage automatisée, couplée à la microanalyse X - ESEM-EDS- (INERIS), permet une analyse de la composition chimique et de la taille de milliers de particules élémentaires d'un échantillon.

Le présent rapport concerne uniquement les travaux de l'INERIS en 2002, et correspond à l'aspect « analyse automatisée de particules par microscopie à balayage et microanalyse X – ESEM-EDS ». Un rapport complémentaire, commun EMD/INERIS/LASIR/CENBG, présentera la synthèse de l'ensemble des travaux des différents laboratoires.

L'ensemble de l'étude montre, qu'en complément d'une analyse élémentaire globale par ICP-MS, il est possible d'identifier les principales formes physico-chimiques du plomb, du zinc et du cadmium, à l'échelle des particules individuelles, en utilisant trois techniques de micro-analyse : ESEM-EDS, micro-PIXE et micro-Raman.

Pour ce qui concerne l'ESEM-EDS, les premiers résultats obtenus en 2002 sur des prélèvements réalisés soit par filtration soit par impaction, ont permis d'obtenir des informations précieuses en termes de répartitions granulométriques des métaux concernés, en particulier :

- Près de 50 % des particules analysées contiennent des métaux lourds (Pb, Zn et Cd), et près des 9/10 de ces particules ont une taille comprise entre 0,5 et 2µm, avec des distributions à tendance plus submicronique que micronique.

- Sur un grand nombre de particules analysées, une faible proportion contient du cadmium, très majoritairement associé au plomb, ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il concerne environ 5% des particules étudiées.

Pour ce qui concerne l'arsenic, les prélèvements n'ayant pu être effectués que mi-décembre 2002, les résultats, en cours d'exploitation, seront communiqués ultérieurement, dans un rapport annexe.

Le recoupement et la synthèse des informations obtenues par chacune des techniques devront permettre d'une part d'évaluer la spéciation physico-chimiques des métaux étudiés à l'état particulaire (répartition des éléments dans chaque classe granulométrique, et espèces moléculaires), et d'autre part de comparer chacune des techniques disponibles en termes de complémentarité et de pertinence d'information pour les AASQA : type d'information, contraintes de prélèvement, coûts etc...

2. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE GLOBALE

Pour évaluer la toxicité, la biodisponibilité et le comportement de métaux lourds tels que le *plomb*, le *zinc* et le *cadmium* présents à l'état particulaire dans l'air ambiant, il est nécessaire de connaître leur spéciation, c'est à dire de déterminer la composition chimique des principales espèces physico-chimiques contenant ces métaux.

Le but principal de cette étude est donc d'évaluer les différentes méthodologies disponibles pour caractériser l'évolution de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans l'air ambiant, et d'en définir les apports et les limites.

La complexité des problèmes à résoudre nécessite une approche analytique pluridisciplinaire, utilisant des techniques d'analyses complémentaires, notamment en microanalyse des particules, mais aussi en analyse chimique globale.

Il a donc été prévu d'utiliser quatre techniques analytiques présentes dans les laboratoires suivants :

Techniques d'analyse physico-chimique	Laboratoires
-1-Analyse automatisée de particules par microscopie électronique à balayage et microanalyse X - ESEM_EDS	INERIS/DRC/Unité de Chimie Analytique et Environnementale
-2-Microsonde nucléaire et analyse PIXE	Université de Bordeaux/CENBG
-3-Microsonde Raman	UST Lille1/LASIR
-4-Extractions chimiques ICP-AES ou ICP-MS	EMD/Département Chimie et Environnement

Les trois premières techniques analytiques concernent la microanalyse de particules individuelles, les techniques N°1 et N° 2 apportent des informations sur la composition chimique élémentaire des particules, par exemple la présence de Pb, Zn, Cd dans des particules, ce sont des techniques analytiques de *spéciation indirecte*.

La technique N°3, apporte quant à elle une information moléculaire, et permet donc par exemple de savoir lorsque le plomb et le soufre ont été détectés, s'il s'agit d'un sulfure de plomb (PbS) ou d'un sulfate de plomb (PbSO₄), c'est donc une technique de *spéciation directe*.

La spécificité de la technique N°1 repose sur sa capacité à analyser un très grand nombre de particules, plusieurs milliers, et ainsi de mieux appréhender l'aspect statistique de l'analyse de particules.

La technique N°4 permet une analyse globale de l'échantillon prélevé.

Au total, trois campagnes de prélèvements ont été effectués, par les équipes de l'EMD, en 2002 :

- Deux séries de prélèvements ont été réalisées à proximité d'un émetteur industriel de Pb, de Zn et de Cd. Il s'agit d'un site pyrométallurgique du nord de la France, constitué de deux unités de production, l'une de zinc, l'autre de plomb. Le cadmium lui se trouve naturellement dans les minerais de plomb et de zinc. Les hautes températures mises en jeux dans les différentes étapes des procédés industriels, génèrent des particules microniques, submicroniques, voire ultrafines (<0,1µm).
- Une troisième série de prélèvement concernant un émetteur d'Arsenic, a été réalisée au mois de décembre et est en cours d'exploitation.

L'INERIS, ayant en charge l'aspect « analyse automatisée de la composition chimique élémentaire de particules individuelles par ESEM_EDS », s'est intéressé aux fractions particulaires micronique et submicronique des prélèvements effectués par l'EMD, l'étude de la fraction volatile et des particules ultrafines s'avère nécessaire pour établir un bilan le plus exhaustif possible.

3. MATERIEL ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

3.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

L'INERIS s'est équipé très récemment (juin 2002) d'un microscope électronique à balayage de type environnemental de dernière génération associé à la microanalyse X.

Il s'agit d'un modèle FEI Quanta 400 équipé et configuré pour l'analyse automatisée de particules. Il est composé de trois parties principales :

3.1.1 Microscope électronique à balayage

Il permet de travailler avec une pression de vapeur d'eau dans la chambre, ce qui permet d'examiner les échantillons sans aucune préparation (métallisation au carbone). Dans le cas présent, les filtres ou parties de filtres de prélèvements, sont simplement collés sur un scotch carbone double face et analysés tels quels.

Il est équipé de différents détecteurs, notamment en électrons rétrodiffusés, destinés à la détection des particules par analyse d'images.

La platine échantillon est motorisée 5 axes et entièrement pilotable par les différents logiciels.

3.1.2 Microanalyse X

Un détecteur de rayons X – diode Si(Li) 10mm² fenêtre ultra mince – permet la détection des éléments chimiques du Bore à l'Uranium.

3.1.3 Logiciel GSR_XT

Uniquement dédié à l'analyse automatisée de particules, le logiciel pilote à la fois la platine échantillon motorisée et le microanalyseur X. Les particules détectées par l'analyse d'images en électrons rétrodiffusés sont ensuite analysées individuellement et automatiquement.

3.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES PRINCIPALES

Les analyses ont été effectuées directement sur les filtres, sous une tension d'accélération de 25 kV, une pression de vapeur d'eau dans la chambre de 0,3 torr afin de minimiser les effets de diffusion (Skirt effect), et avec des temps de comptage de photons X de 3 à 4 secondes par particule. La limite de détection automatique en taille de particules est de 0,3 à 0,5µm, limite due principalement à l'analyse d'images.

4. PRELEVEMENTS ET FILTRES

4.1 PRELEVEMENTS

Les prélèvements ont été effectués, par l'EMD, soit par filtration (PM10) soit par impaction (DEKATI). Les principaux étages analysés par impaction -tranches granulométriques 1-2,5µm et 2,5-10µm- correspondent à la fraction alvéolaire des particules qui se déposent dans les alvéoles pulmonaires, les particules de tailles supérieures restant dans la partie extra-thoracique .

4.2 FILTRES

La principale difficulté en dehors des contraintes habituelles de prélèvement, a été de trouver un type de média filtrant qui convienne aux techniques analytiques 1,2 et 3; de façon à éviter de multiplier les prélèvements.

En effet, chaque technique a ses contraintes propres qui font qu'il est en général très difficile de trouver un seul et même média filtrant adapté à toutes les analyses.

- Divers essais ont permis de confirmer (travaux antérieurs réalisés à l'INERIS) que les filtres à structure fibreuse (fibres de quartz par exemple) ne conviennent pas à la microscopie électronique (piégeage des particules dans le réseau fibreux), alors qu'il conviennent bien en analyse chimique globale par ICP/AES ou ICP/MS.
- En microsonde Raman, les filtres en PTFE génèrent des bandes Raman qui se situent dans la zone spectrale de certains oxydes, par exemple Fe₂O₃.
- Les filtres en polycarbonate très bien adaptés à la microscopie électronique sont un peu trop lisses et fluorescents, ce qui peut être gênant en microsonde Raman, mais ils restent tout de même utilisables par cette technique.

On voit donc, que pour l'analyse comparative de particules en ESEM_EDS et microsonde Raman, les filtres en polycarbonate sont un bon compromis et actuellement le choix s'est fixé sur ces derniers (Millipore ATTP de 25 ou 47mm de diamètre).

L'autre difficulté est le repérage des particules dont on veut effectuer l'analyse comparative en ESEM_EDS et en microsonde Raman. Pour le moment le repérage des spots d'impaction ou des zones de particules filtrées se fait uniquement par un « repère physique » trait de crayon par exemple, le transfert des coordonnées x,y de particules d'une platine motorisée à une autre est à l'étude.

5. ANALYSE AUTOMATISEE DE PARTICULES PAR ESEM_EDS

5.1 PRINCIPE SIMPLIFIE

Le filtre ou une partie du filtre utilisé pour le prélèvement est collé sur un porte échantillon recouvert d'un scotch carbone double face. Le porte-échantillon permet d'analyser automatiquement six filtres de 25 mm de diamètre.

Les analyses sont réalisées en mode semi-environnemental (0,3 à 0,45 torr de vapeur d'eau dans la chambre) sans aucune métallisation (carbone) des échantillons.

Les particules sont détectées par analyse d'image en électrons rétrodiffusés (contraste chimique) après étalonnage du microscope avec cinq éléments chimiques de référence (Carbone, silicium, germanium, niobium et l'or).

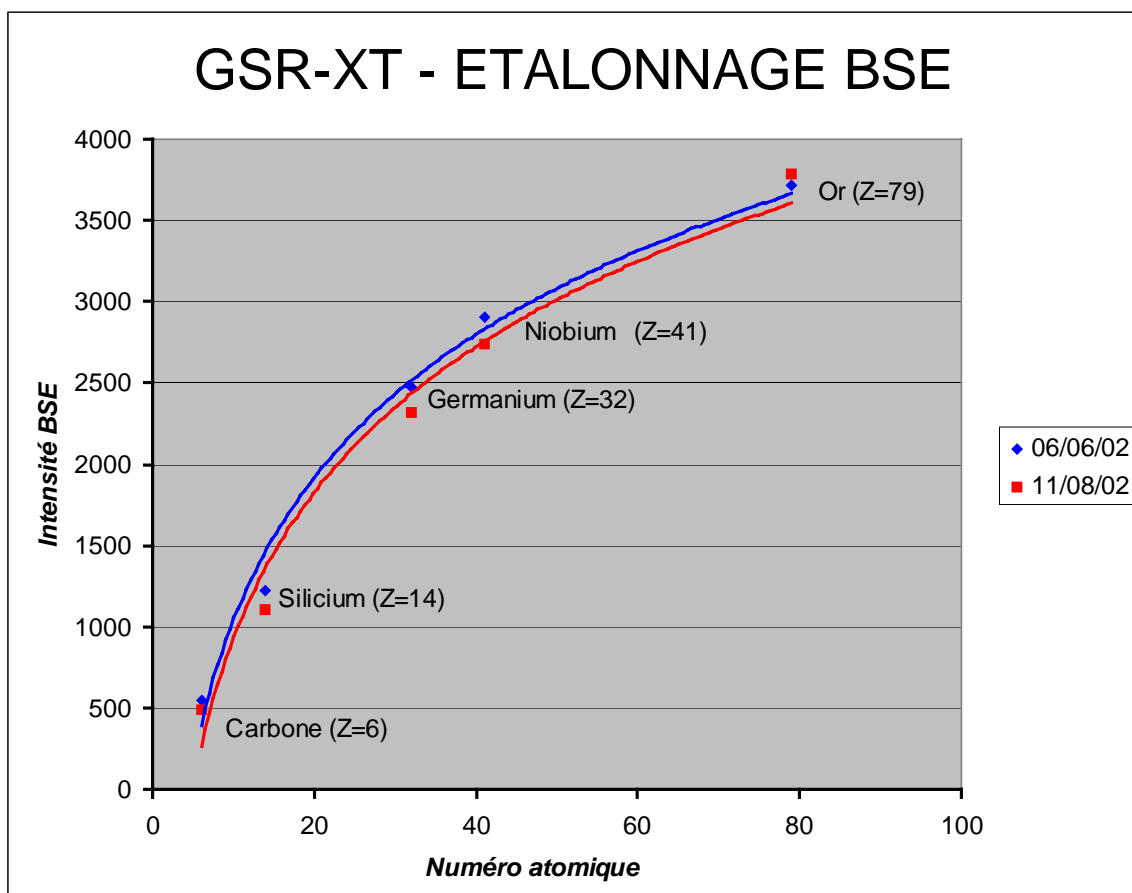
Les coordonnées cartésiennes de chaque particule détectée sont mémorisées et une microanalyse X est effectuée automatiquement pour chaque particule.

On dispose donc rapidement des informations suivantes : taille et facteur de forme de la particule, analyse chimique élémentaire, coordonnées x,y.

Chaque particule peut être « revisitée » individuellement et « réanalysée » « manuellement » si nécessaire, notamment avec un temps de comptage plus long qu'en analyse automatisée.

5.2 METROLOGIE

Le graphique ci-après représente l'étalonnage, c'est à dire, l'intensité du détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) en fonction du numéro atomique (Z) d'un étalon à cinq éléments chimiques passé avant chaque analyse de particules.



Lorsque tous les paramètres sont bien optimisés, on constate une faible dérive sur deux mois d'intervalle. Cependant, il est préférable d'étalonner le système avant chaque analyse, ou même pendant si l'acquisition dure plusieurs jours, afin de minimiser les risques de variation.

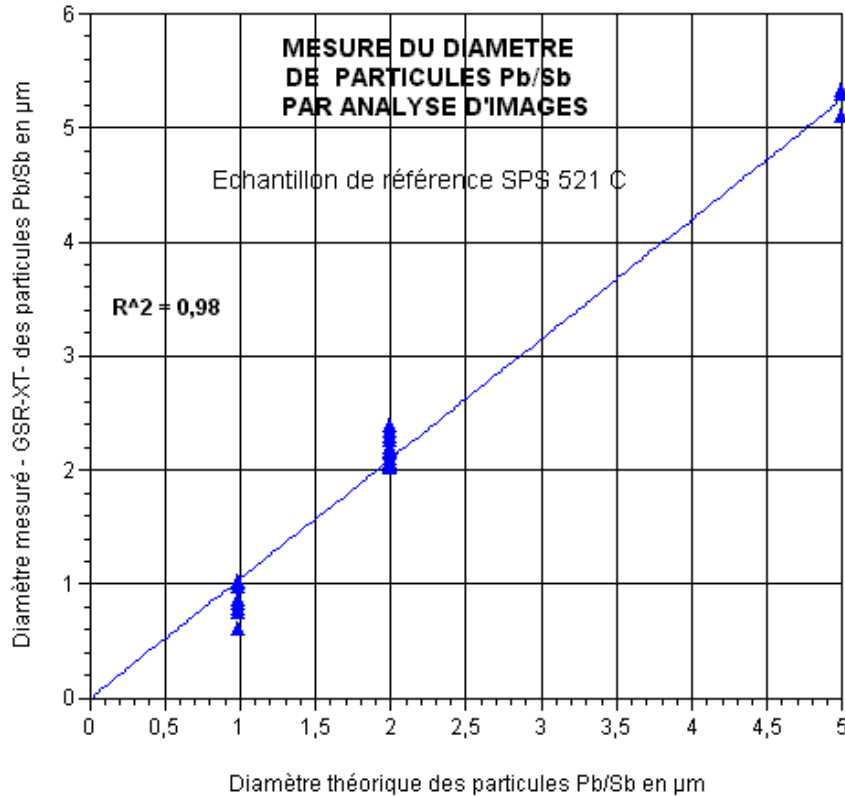
De plus, chaque mois un étalonnage du système de microanalyse X est réalisé avec un témoin Cu/Al, afin de valider les résultats de l'analyse élémentaire semi-quantitative.

Afin de vérifier la fiabilité de la détection automatique de particules par analyse d'images en électrons rétrodiffusés, nous avons utilisé un échantillon de *référence certifié* utilisé par les *laboratoires allemands de police scientifique*.

C'est en fait un semi-conducteur – chip silicium coating carbone de 5,5mm de côté – à la surface duquel on a déposé de façon *aléatoire* des particules dont on connaît *précisément* les coordonnées x,y.

Ces particules de tailles (1,2 et 5µm de diamètre) et de composition chimique connues – Plomb/Antimoine – nous ont servi à vérifier le système d'analyse d'images (Platine motorisée cinq axes, détecteur d'électrons rétrodiffusés, microanalyse X et logiciels.), et notamment les mesures de la taille des particules détectées.

On peut voir sur le graphique ci-dessous la bonne corrélation entre les diamètres annoncés et les diamètres mesurés.



Une amélioration des mesures de diamètre est possible en réglant manuellement les paramètres d'analyses d'images..

Les *échantillons de référence certifiés*, sont plus adaptés aux analyses de résidus de tirs des laboratoires de police scientifique (particules sphériques de facteur de forme =1), qu'à l'analyse d'aérosols industriels.

D'autres *échantillons de référence certifiés*, plus spécifiques à l'analyse d'aérosols, sont en préparation, notamment au niveau submicroniques.

Dans un deuxième temps, et avec un prélèvement réel sur filtre polycarbonate , les 1400 particules détectées ont été de nouveau étudiées « manuellement » une par une pour vérifier l'importance des redondances de comptage.

Il s'avère que dans ce cas, 95 % des particules ne sont comptées et analysées qu'une seule fois, ce qui est un très bon résultat en analyse automatique de particules par analyse d'images.

6. RESULTATS

6.1 PREMIERE CAMPAGNE

Les toutes premières analyses ont été effectuées sur un prélèvement par filtration PM10 réalisé à 1km de la fonderie de plomb et de zinc, sous les vents dominants.

Exemple d'analyse chimique élémentaire :

Prélèvement -Stade_Evin_PM10_filtration_1" = particules < 10 µm

Nombre de particules analysées : 1345

Particules contenant du Pb et du Zn : 626 soit 46,5% en nombre

Répartition dans les 626 particules contenant du Pb et du Zn :

Pb : 71%

Zn : 20%

Pb/Zn : 9%

Ces résultats sont en apparence contradiction avec les résultats d'analyse chimique globale obtenus par ICP/MS :

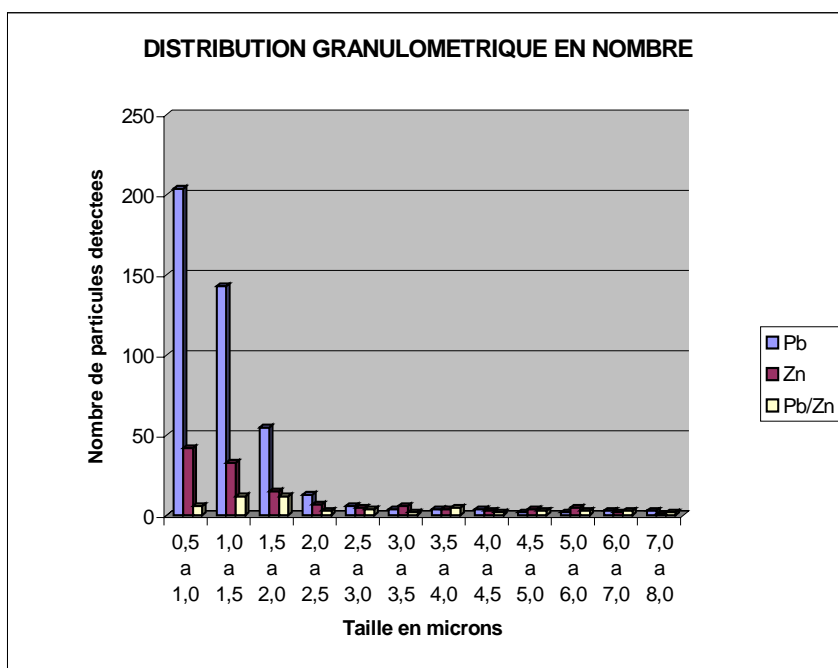
Concentrations en ng.m⁻³

Zn	1200	soit 59%
Pb	830	soit 40%
As	20	
Cd	17	
Ni	3,5	

Les concentrations en zinc déterminées par ICP/MS sont supérieures à celles du plomb, alors que les comptages et analyses par microscopie électronique montrent qu'en nombre, les particules contenant du plomb sont plus nombreuses que celles contenant du zinc.

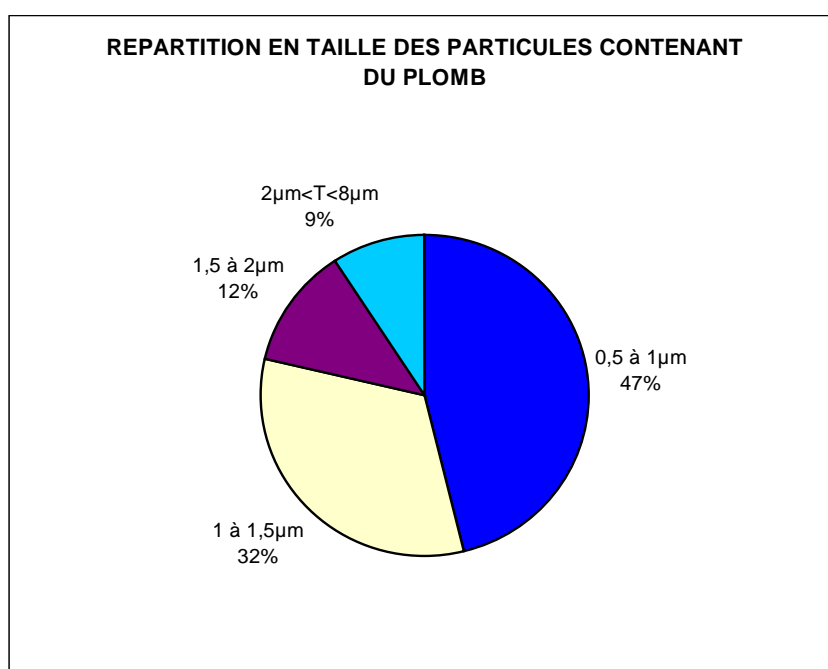
Les distributions granulométriques ci-dessous montrent, en effet, une tendance majoritairement micronique, 91% des particules de plomb détectées ont une taille comprise en 0,5µm et 2µm.

Analyse granulométrique : Prélèvement -Stade_Evin_PM10_filtration_1" = particules < 10 µm



Une partie de la fraction submicronique (< à 0,3/0,5µm) « échappe » à la détection automatique en analyse d’images par électrons rétrodiffusés, du fait de sa limite de détection intrinsèque qui est de 0,3 à 0,5µm.

Comme on le voit bien sur le graphique suivant, près de la moitié des particules détectées et contenant du plomb, ont une taille comprise entre 0,5 et 1µm.



Ces derniers résultats montrent qu'il est probable que le déficit en particules de zinc observé par ESEM_EDS par rapport à l'analyse globale par ICP/MS s'expliquerait par l'étude des particules submicroniques non détectées et des ultrafines.

6.2 DEUXIEME CAMPAGNE

Lors de la seconde campagne, les analyses ont été effectuées sur deux des étages PM 1 et PM 2,5 d'un impacteur DEKATI –Impaction LVS filtre polycarbonate –prélèvement stade Evin.

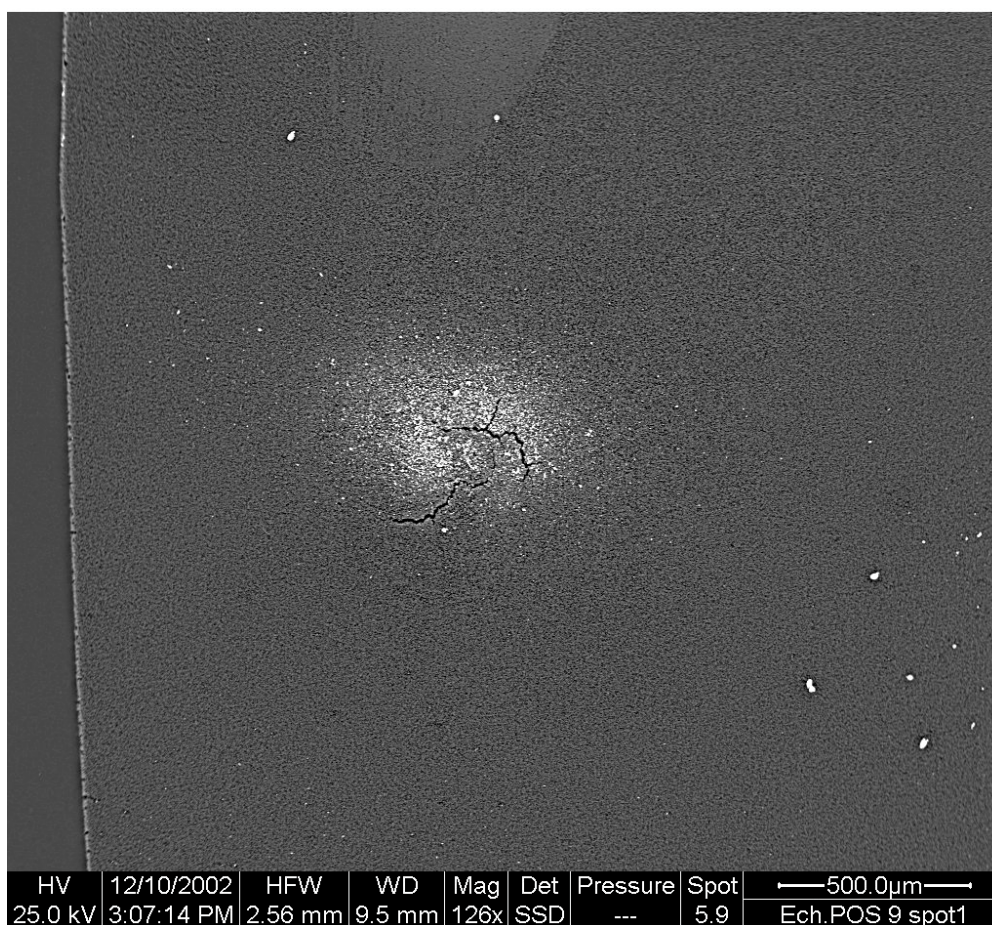
Sur l'ensemble des spots impactés, un spot a été choisi et repéré pour une analyse d'abord en microsonde PIXE, puis en ESEM_EDS et pour finir en microsonde Raman.

Pour des raisons de calendrier et de disponibilité des équipements, l'ordre de passage qui s'est imposé ne s'est pas avéré le plus judicieux, car la microsonde PIXE a « brûlé » l'un des spots (voir photographies ci-dessous) ce qui a gêné l'analyse en microsonde Raman.

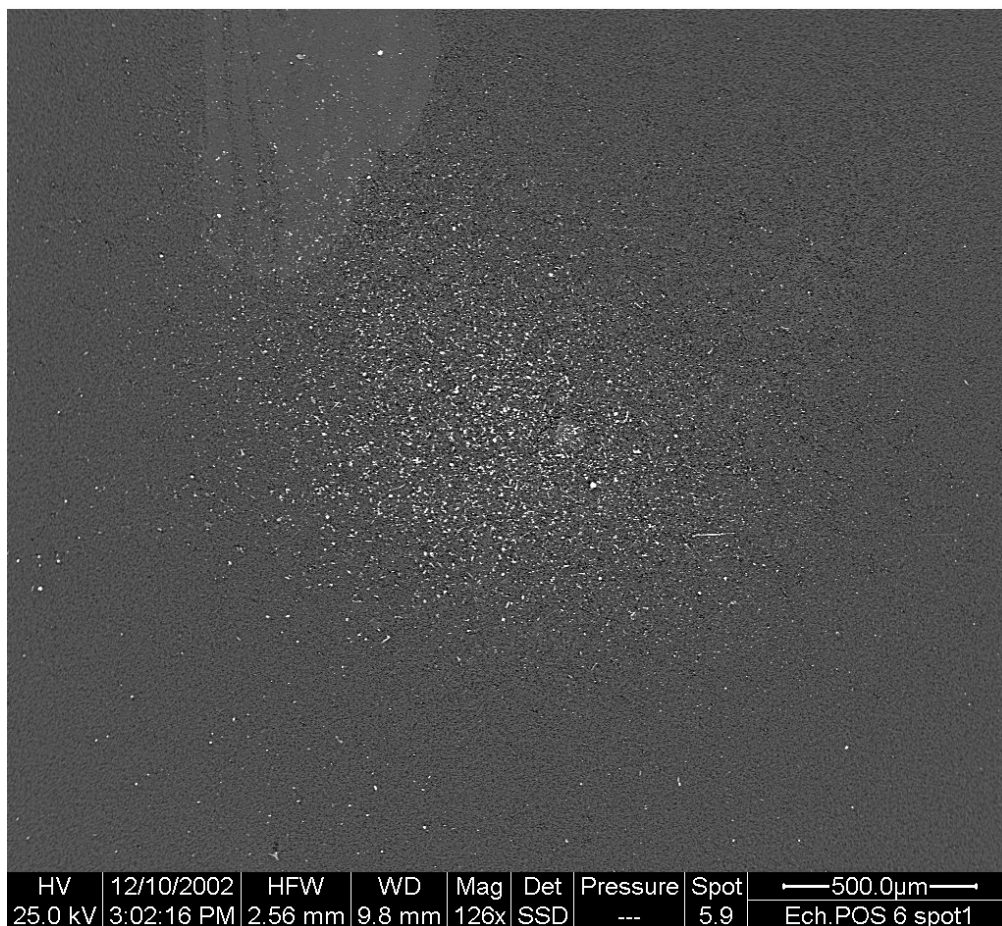
L'ordre logique d'analyse doit donc être : ESEM_EDS - Microsonde Raman - Microsonde PIXE.

Les images des spots ont été réalisées en électrons rétrodiffusés, donc en contraste chimique et montrent la densité des particules contenant des métaux lourds.

Echantillon 1 DEKTI_PM 1 Spot 1



Echantillon 1 DEKTI_PM 2,5 Spot 1



La densité des particules riches en métaux lourds est importante, on peut estimer à plusieurs dizaine de milliers le nombre de particules présentes sur l'ensemble du filtre (plusieurs spots).

Malgré cette densité, la détection de particules dans les zones définies par le logiciel n'a pas posé de problèmes et le polycarbonate du filtre s'avère un excellent support pour ce type d'analyse, surtout qu'aucune métallisation (carbone) des échantillons n'a été effectuée.

Les conditions d'analyse sont les mêmes que pour la campagne précédente à savoir un mode « low vacuum » à 0,3 torr de pression de vapeur d'eau dans la chambre et une tension d'accélération de 25 kV pour exciter toutes les raies des métaux recherchés.

Devant le nombre de données brutes acquises pendant l'analyse des deux spots (4131 particules détectées et analysées) : position x,y ; taille ; facteur de forme, analyse chimique élémentaire, *l'ensemble des résultats, commentés ci-dessous, a été rassemblé, en format A3, en annexes 1, 2, et 3 : « Granulométrie, classification chimique, bilan prélèvement impacteur DEKATI- Stade Evin ».*

- **Annexe 1 : Granulométrie**

La zone supérieure de l'annexe présente la synthèse des distributions granulométriques en nombre des particules contenant du *plomb* et du *zinc* correspondant à l'étage de l'impacteur où la taille des particules collectées est la plus faible (DKTI_PM1).

Comme dans le cas précédent, la très grande majorité des particules détectées correspond à la fraction comprise entre 0,5 et 2µm.

D'après la distribution granulométrique et comme dans le prélèvement par filtration de la première campagne, il est probable qu'une partie de la fraction submicronique (< à 0,3/0,5µm) « échappe » à la détection automatique en analyse d'images.

L'analyse granulométrique du filtre correspondant à l'étage d'impaction DKTI_PM 2,5 montre que le maximum de la distribution en taille se trouve plus dans la zone micronique que dans le cas précédent (décalage du maximum de la distribution).

Comparaison des deux campagnes :

Il est intéressant de noter que lors de la première campagne – *prélèvement par filtration* - 91% des particules contenant du plomb ont une taille comprise entre 0,5µm et 2µm. Les prélèvements de la deuxième campagne – *prélèvement par impaction* montrent que 98% des particules contenant du plomb de l'étage DKTI_PM1 et 85% de l'étage DKTI_PM2,5 ont également une taille comprise entre 0,5µm et 2µm. La cohérence des résultats malgré deux méthodes de prélèvements différentes permet de confirmer que les particules contenant du plomb sont très majoritairement de taille comprise 0,5 à 2µm

- **Annexe 2 : Classifications chimiques**

Etage DKTI_PM1 : sur **1376** particules détectées et analysées **521** contiennent du plomb et du zinc et un peu de Cadmium soit **38%**

Etage DKTI_PM2,5 : sur **2755** particules détectées et analysées **1092** contiennent du plomb et du zinc et un peu de Cadmium soit **40%**

On voit que les résultats des pourcentages de particules contenant des métaux lourds sont très cohérents sur les deux étages de l'impacteur et sont à rapprocher également des **46,5%** de particules contenant du plomb et du zinc du prélèvement par filtration de la première campagne.

En ce qui concerne la répartition des classifications chimiques des particules contenant uniquement du plomb, on voit que dans les étages DKTI_PM1 et DKTI_PM2,5 ; respectivement 92% et 80% des particules sont réparties en seulement deux classes : Pb O et Pb O Cl

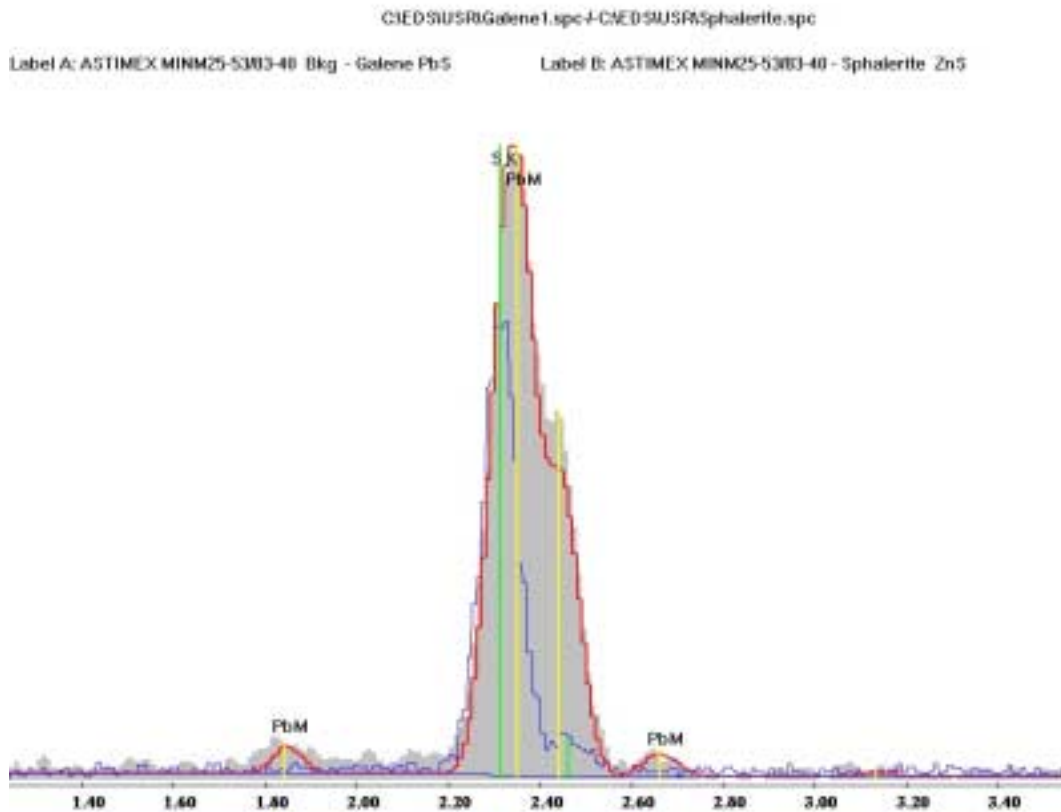
Comme précisé précédemment, l'ESEM_EDS n'est pas une technique de *spéciation directe* et ne permet pas de dire comment le plomb est, par exemple, associé au chlore.

Cas particulier du soufre : Il convient de noter que le soufre ne figure pas dans les bilans, alors que l'on sait, par ailleurs, que beaucoup de particules qui contiennent du plomb, contiennent également du soufre (analyse chimique).

Or, le soufre associé au plomb est difficilement détectable à cause d'une interférence majeure entre les deux raies principales (convolution) K du soufre et M du plomb.

Aux classifications chimiques Pb O et Pb O Cl, s'ajouteraient alors les classifications Pb O S et Pb O S Cl.

En effet, la résolution de la diode Si(Li) du détecteur EDS -129eV - est insuffisante (voir spectres RX ci-dessous) pour séparer spectroscopiquement les deux raies, seul un détecteur WDS – en dispersion de longueur d'onde – en serait capable, mais sa technologie d'acquisition séquentielle est incompatible avec la vitesse d'acquisition exigée par l'analyse automatisée de particules.



Seule la détection microcalorimétrique de rayons X permet d'allier vitesse d'acquisition et résolution native , mais très récemment commercialisée, son coût est prohibitif.

L'unique méthode à notre disposition actuellement pour séparer les raies interférées est la déconvolution spectrale.

Cependant la difficulté est amplifiée par deux facteurs spécifiques à l'analyse automatisée de particules : le nombre de spectres RX acquis (plusieurs centaines) et le faible temps de comptage pour acquérir un spectre RX(2 à 4s).

En effet, même en « manuel » la déconvolution d'un spectre RX n'est pas d'une « qualité » suffisante pour trancher à coup sur, principalement à cause du temps de comptage très court; ce qui obligerait pour l'instant à « revisiter » chaque particule une par une et à réacquérir un nouveau spectre RX avec un taux de comptage plus long.

Au vu du nombre de spectres RX à réacquérir « manuellement », cela n'a pas été fait pour l'instant faute de temps.

D'autres pistes sont également à suivre, notamment l'utilisation d'un logiciel spécialisé en déconvolution spectrale plus performant.

Ces observations sont évidemment valables pour d'autres interférences, par exemple zinc/sodium.

L'oxygène et le carbone sont systématiquement détectés, car ils peuvent provenir dans certains cas du filtre en polycarbonate, du scotch carbone, mais aussi évidemment des particules elles-mêmes. Il est donc difficile d'évaluer les proportions de carbone et d'oxygène spécifiques aux particules analysées, surtout lorsque celles-ci sont submicroniques.

Pour évaluer les proportions de carbone et d'oxygène seulement dues aux particules, des analyses semi-quantitatives sont à envisager, mais les modèles mathématiques actuels sont conçus pour l'analyse quantitative de surfaces planes, l'analyse semi-quantitative ou quantitative de particules, nécessitent un traitement plus complexe et très lourd de type simulation de Monte-Carlo.

Quant au zinc, il est souvent associé à beaucoup plus d'éléments chimiques que le plomb, mais on le retrouve quand même majoritairement associé au soufre et au chlore.

- **Annexe 3 : Bilan impacteur DEKATI**

L'examen des graphiques montre toujours la prédominance des particules contenant du plomb par rapport au zinc.

En ce qui concerne le cadmium il a été mieux détecté cette fois-ci grâce à la nouvelle diode Si(Li) 10mm², les raies du cadmium étant généralement faibles à très faibles, l'exemple du spectre RX ci-dessous n'étant pas représentatif en terme de concentration en cadmium dans les particules analysées.

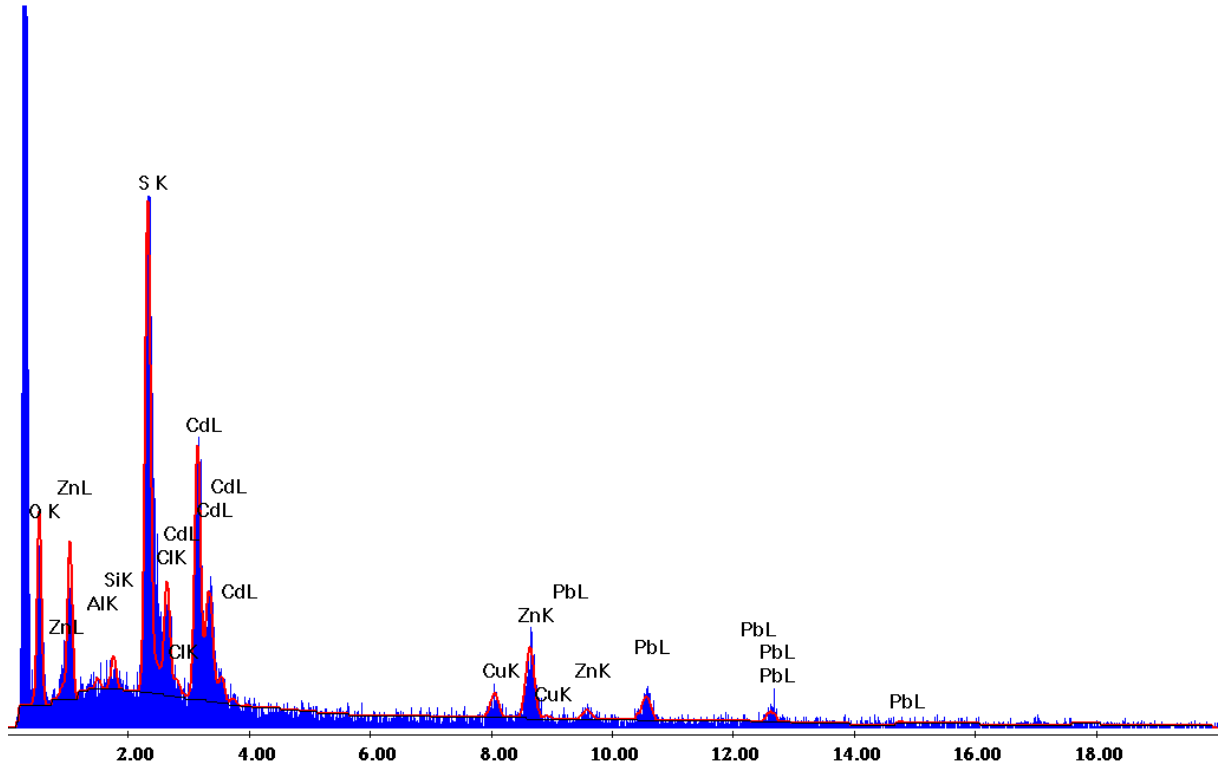
Dans les deux cas le pourcentage en nombre de particules contenant du cadmium est similaire et faible, et **5 à 6% est associé très majoritairement au plomb**.

Dans l'échantillon DEKTI_PM 2,5 Spot 1, quelques particules (0,5 % au total) ont été détectées où le cadmium est seul, ou associé au zinc, ou au plomb et au zinc, comme illustré dans le tableau ci-après : .

Zn Cd	Pb Cd Zn	Cd
Zn O Cd : 1	Pb O Cl Cd Cu Zn : 3	Cd O Cl : 2
Zn O Cl Cd : 2	Pb O Cl Cd Zn : 1	Cd O : 2
Zn O S Cd : 1	Pb O Fe Zn Cd : 2	

C:\Gsr\Usr\EMDPM1\JOB00002\STUB2aaaa\683.spc

Label A: Stub2, Particle # 683 DEKT1_PM 2,5 taille 1,4 microns



Enfin, les répartitions toutes classes chimiques confondues montrent bien la complexité et la variété des associations chimiques possibles dans ce type de prélèvements atmosphériques en zone industrielle; surtout qu'il est évident qu'en approfondissant encore le traitement des données brutes, notamment celles des classifications ne contenant pas de métaux lourds, la réalité sera encore un peu plus complexe.

7. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus sur les prélèvements réalisés soit par filtration, soit par impaction sur un même site à deux périodes différentes de l'année 2002, montrent la cohérence des mesures aussi bien en pourcentage de particules contenant du plomb, du zinc et du cadmium ; qu'en distribution granulométrique :

- *Près de 50 % des particules analysées contiennent des métaux lourds, et près des 9/10 de ces particules ont une taille comprise entre 0,5 et 2 μ m, avec des distributions à tendance plus submicronique que micronique.*
- *Sur un grand nombre de particules analysées, une faible proportion contient du cadmium, très majoritairement associé au plomb.*

Comme indiqué dans le chapitre « contexte et objectifs de l'étude globale », il n'apparaît pas dans cette étude spécifique ESEM_EDS, les résultats obtenus par les autres techniques, en particulier ceux de la microsonde Raman qui montre la très bonne complémentarité des deux méthodes.

8. PERSPECTIVES

En peu de temps l'analyse automatisée de particules par ESEM_EDS a montré tout son potentiel, en particulier par le grand nombre de particules analysées qui améliore considérablement d'un point de vue statistique la validité des analyses d'aérosols et par la même la représentativité des prélèvements atmosphériques.

Associée à d'autres techniques analytiques complémentaires, notamment à la microsonde Raman, le potentiel d'investigation s'en trouve encore renforcé et une partie des informations sur la spéciation des métaux lourds présents à l'air ambiant devient alors accessible.

Un seul exemple : le cadmium, très faiblement présent, aussi bien en concentration pondérable globale qu'en nombre de particules cadmiées (5 à 6% en nombre des particules détectées), était jusqu'à présent difficile à détecter à l'état particulaire. L'ESEM_EDS automatisée permet désormais de le détecter dans de bonnes conditions et de voir avec quels autres éléments chimiques il est présent dans une particule. Une analyse par microsonde Raman de la même particule permettra d'en déterminer sa spéciation directe.

Enfin, le fait de pouvoir analyser un grand nombre de particules en un temps relativement court, permet d'envisager l'analyse d'un plus grand nombre de prélèvements sur un même site et par là, de mieux le cartographier.

Néanmoins beaucoup reste à faire ou à améliorer, notamment en déconvolution spectrale et analyse semi-quantitative automatisée d'un grand nombre de spectres RX, en analyse d'images afin de minimiser au maximum les redondances de comptage sur des particules de forme complexe, sur l'estimation de la corrélation entre diamètre aérodynamique des particules et les tailles mesurées par analyse d'images, et enfin sur un traitement plus rapide et plus efficace des importantes quantités de données brutes générées par l'analyse automatisée.

En métrologie pure, la nécessité d'organiser des essais d'intercomparaisons et la création d'échantillons de référence certifiés plus proches des échantillons analysés se font déjà sentir, et des contacts ont déjà été pris avec un autre laboratoire dans ce sens.

Mais toute technologie à ses limites et les particules à la frontière des submicroniques et des ultrafines ne sont pas analysables par cette technique, et c'est là que la microscopie électronique à transmission a sa véritable place en étant capable de visualiser et d'identifier la composition chimique élémentaire de particules de quelques dizaines de nanomètres voire quelques nanomètres.

9. BIBLIOGRAPHIE

- Lecornet G., Perdrix E. Delalain P., “ Spéciation des métaux Pb, Zn, Cd dans les poussières en suspension dans l’air ambiant par extractions chimiques et par ESEM-EDS automatisé ”, CFA 2002, Paris 11-12 dec. 2002, ASFERA (*in press*).
- Sharanov S., Chourpa I., Vasila P., Fleury F., Feofanov A., Manfait M., Eur. Microscopy and Analysis Nov. (1994) 23-25.
- Sobanska S., Ricq N., Laboudigue A., Guillermo R., Brémard C., Laureyns J., Merlin J.C. and Wignacourt J.P., Environ. Sci. Technol. **33** (1999) 1334-1339.
- Batonneau Y., Laureyns J., Merlin J.C. and Brémard C., Anal. Chim. Acta **446** (2001) 23-37.
- Aragon Pina A., Torres Villasenor G., Monroy Fernandez M., Luszczewski Kudra A., Leyva Ramos R., Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico, *Atmospheric Environment*, vol. 34, pp. 4103-4112 (2000).
- Batonneau Y., Laureyns J., Merlin J.C., Brémard C., Self-modeling mixture analysis of Raman microspectrometric investigations of dust emitted by lead and zinc smelters., *Analytica Chimica Acta*, vol. 446, pp. 23-37 (2001).
- Clevenger T.E., Saiwan C., Koirtiyohann S.R., Lead speciation of particles on air filters collected in the vicinity of a lead smelter, *Environmental Science and Technology*, vol.25, n°6, pp. 1128-1133 (1991).
- Harrison R.M., Yin J., Particulate matter in the atmosphere : which particle properties are important for its effects on health ?, *The Science of the Total Environment*, vol. 249, pp. 85-101 (2000).
- Hiscock S.A., Impact sur l’environnement du plomb, du zinc et du cadmium et moyens de contrôle – observations et points de vue de l’industrie, PNUE Industrie et Environnement, pp. 16-20 (1984)
- Huggins, F.E. (2000). Speciation of elements in NIST particulate matter SRMs 1648 and 1650. *Journal of hazardous materials*, 74, 1-23
- Lagarde F., Leroy M., Spéciation d’éléments traces : mise en œuvre, intérêts, Spectra Analyse n°185, pp.32-36 (1995).
- Ragaini R.C., Raiston H.R., Roberts N., Environmental trace metal contamination in Kellogg, Idaho, near a lead smelting complex, *Environmental Science and Technology*, vol. 11, n°8, pp. 773-780 (1997).
- Profumo, A. (1998). Sequential extraction procedure for speciation of inorganic cadmium in emissions and working areas. *Talanta*, 47, 605-612.
- S. Sobanska, N. Ricq, A. Laboudigue, R. Guillermo, C. Brémard, J. Laureyns, J.C. Merlin, J.P. Wignacourt, Microchemical Investigations of Dust Emitted by a lead Smelter, *Environmental Science and Technology* , vol. 33, pp. 1334-1339 (1999)
- Spear T.M., Svec W., Vincent J.H., Stanisich N., Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting, *Environmental Health Perspectives*, vol. 106, N° 9, pp.565-571 (1998).

10. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb/N°pages
1	Analyse automatisée de particules par ESEM_EDS - GRANULOMETRIE	1
2	Analyse automatisée de particules par ESEM_EDS - CLASSIFICATION CHIMIQUE	1
3	Analyse automatisée de particules par ESEM_EDS - BILAN PRELEVEMENT IMPACTEUR DEKATI	1

LISTE DE DIFFUSION

Nom	Adresse/Service	Nb
BIRCK	Dossier maître	1
DOC		1
		1
		1
MATE		5
ADEME		2
EMD		1
LNE		1

TOTAL **13**