

■ Prélèvement des aérosols atmosphériques et analyses inorganiques

J.P. Quisefit et A. Gaudichet

LISA, Universités Paris 7 et Paris 12, UMR 7583, 61 avenue du Gal de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

The physicochemical characterisation and determination of atmospheric particle composition requires two major steps: sampling and chemical analysis. The adequacy between the characteristics of the sample and the analytical technique is essential. In this paper, different analytical processes to characterise the global composition and especially the inorganic part of the atmospheric particulate matter are discussed. The potentiality of surface analysis such as XPS applied to particle characterisation is also presented.

sols, volcans...) ou liées aux activités humaines (industrie, chauffage, incinération d'ordures ménagères...); soit formé secondairement par la conversion gaz-particule (conversion du SO₂ en sulfates par exemple). Elle peut véhiculer aussi bien des éléments nutritifs indispensables aux cycles de vie que des polluants néfastes pour les divers écosystèmes qu'elle côtoie lors de la dispersion météorologique. À ce titre notamment, il est important de mieux connaître cette composante particulaire, ce que l'on fait soit *in situ* par LIDAR ou, plus fréquemment, indirectement par un échantillonnage sur site, un transport et une analyse différée en laboratoire. Cette dernière approche sera l'objet de cette contribution.

Introduction

L'atmosphère est un milieu de transfert de matière particulaire émise soit directement par des sources naturelles (mer,

Échantillonnage des particules atmosphériques

La composante particulaire atmosphérique s'étale sur un spectre granulométrique allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Le temps de séjour des particules est une fonction de leur taille et de leur densité.

L'approche sanitaire ne s'intéressant qu'à la fraction inhalable, on prélève généralement les aérosols de taille inférieure à 10 µm (on parle de tête d'échantillonnage PM10).

Seuls quelques processus physiques sont exploitables pour capter de telles particules en suspension dans l'air (nous excluons de cette présentation les mesures à l'émission). Il s'agit principalement de la filtration et de l'impaction. La sédimentation, moyen envisageable, nécessite un collecteur (appelée batterie de sédimentation) de très grande dimension, peu pratique pour des études de terrain et donc très rarement utilisé. Ces procédés de collecte sont intégrés dans les procédures normalisées d'échantillonnage de l'air ambiant (AFNOR X 43020 et X 43021 par exemple).

Prélèvement par filtration

Quatre principes physiques gouvernent la captation des aérosols : le tamisage, l'inertie, l'interception et la diffusion brownienne [1,2]. Mettons à part l'effet de tamisage qui dépend de la taille de la maille du « filet » de capture et qui joue un rôle évident pour les très grosses particules. L'inertie et l'interception sont des phénomènes d'autant plus importants que la vitesse du fluide et la masse de la particule considérée sont grandes (généralement plusieurs m/s). Ces deux effets seront donc majeurs pour de grosses particules associés à des vitesses de filtration élevées. À l'inverse, la capture par diffusion brownienne ne concerne que les particules les plus petites et pour des vitesses dans le médium filtrant les plus faibles possibles. Ainsi la capture de toutes les particules susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère ne pourra pas se faire aisément par filtration avec le même échantillonneur. La figure 1 illustre l'efficacité de captation des différents principes physiques exploitables.

Caractéristiques des média filtrants

Deux types de structures sont employés : les structures dites en fibres (Figs. 2a et 2b) et celles en film (Fig. 2c). Pour

ces dernières, la surface de passage de l'air est constituée de la surface totale libre des pores alors que la vitesse de filtration est rapportée à la surface totale du filtre exposé. La surface libre étant considérablement plus faible, l'air doit accélérer pour passer par les pores et cette accélération induit aux particules une inertie qui les fait échapper aux filets d'air et s'impacter sur la surface plane du film. De plus, la taille des pores étant calibrée, ces derniers apportent également un effet de tamis.

Les forces d'adhésion qui retiennent les particules sur les fibres sont de types Van der Waals. Elles ne doivent pas être compensées par la sollicitation aérodynamique qui tendrait à ré-entraîner les particules. Ce ré-entraînement augmente avec la vitesse et donc avec le colmatage progressif du filtre lors de l'échantillonnage, et il concerne en priorité les particules les plus fines. L'efficacité de piégeage des fines particules augmentera d'autant plus que la vitesse de passage de l'air au travers du médium filtrant est faible (quelques cm/s) mais également si la finesse et la densité des fibres à l'intérieur du médium sont grandes. Un médium est ainsi caractérisé par une vitesse nominale de l'air au travers, par une perte de charge initiale et par une perte de charge finale, cette dernière traduisant l'état de colmatage limite à ne pas dépasser. Le suivi de la perte de charge indique donc l'état de colmatage en cours d'échantillonnage. Les particules auront d'autant plus tendance à pénétrer dans la structure fibreuse qu'elles sont fines. Les membranes en film permettent théoriquement de collecter les mêmes particules mais la perte de charge initiale est beaucoup plus forte, et donc la capacité de collecte plus faible. La retenue des particules se fait totalement en surface de la membrane puisqu'elle ne présente pas de structure interne.

Prélèvement par impaction

Cette méthode permet de faire une séparation en taille des particules afin d'étudier la distribution granulométrique.

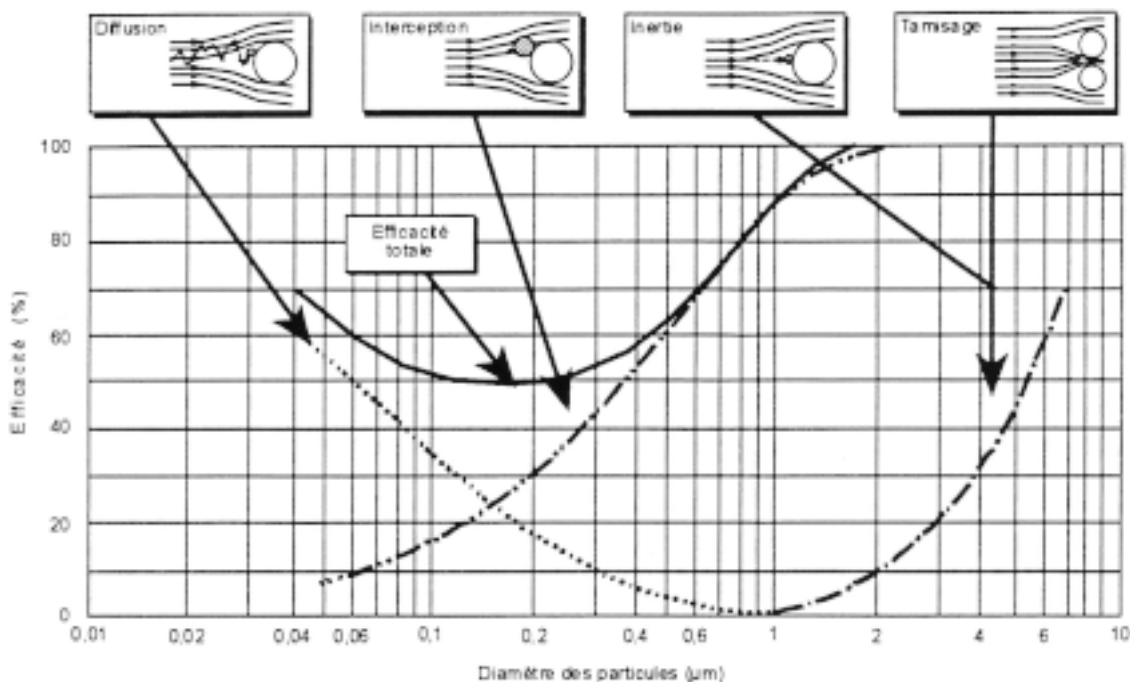
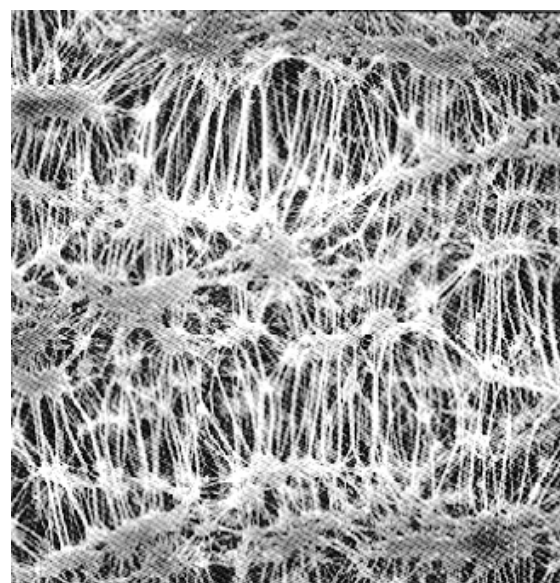
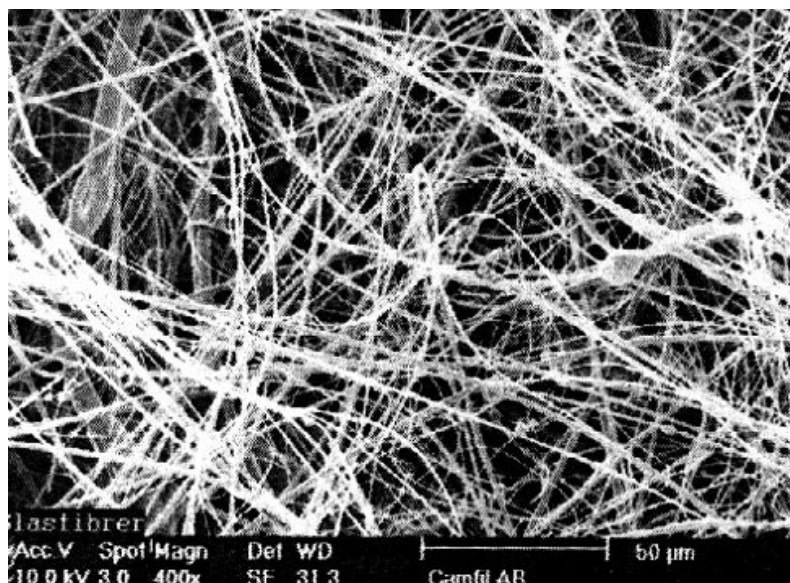
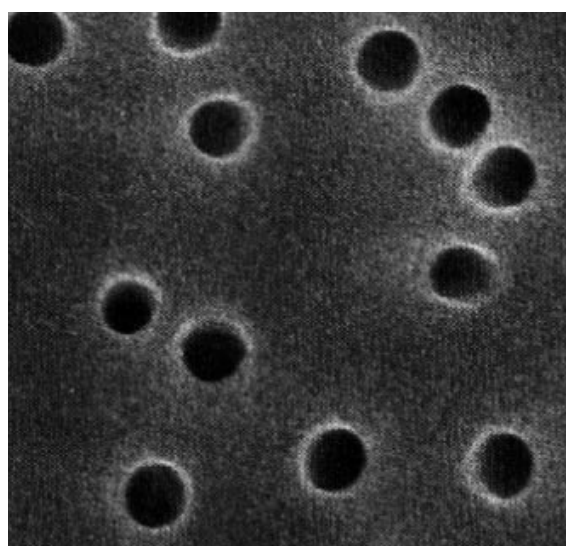


Figure 1. Rendements de collecte des différents principes physiques (tirée de « La filtration de l'Air » – J.Y. Rault [2]).



a)

b)



c)

Figure 2. Types de structures filtrantes a) fibres de verre b) spongiforme type nitrate de cellulose c) film type polycarbonate.

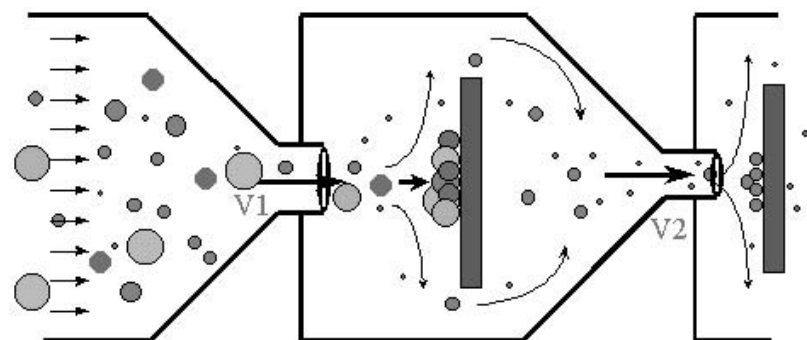


Figure 3. Schéma de principe de fonctionnement d'un impacteur en cascade monojet.

Ce type de prélèvement s'effectue grâce à un impacteur en cascade qui est constitué d'une succession d'étages d'impaction, chacun étant défini par une ou plusieurs tuyère(s). Pour un débit de fonctionnement donné D , le diamètre de la tuyère impose au fluide une vitesse. La rencontre avec un obstacle plan, perpendiculaire au jet d'air, entraîne l'impaction des particules ayant une inertie telle qu'elles échappent au flux d'air qui contourne l'obstacle. Celles

n'ayant pas l'inertie suffisante, et donc les plus fines, sont entraînées vers l'étage suivant (Fig. 3). Chaque étage est caractérisé par une courbe d'efficacité dont la pente est peu prononcée et le diamètre de coupure est défini par la valeur correspondant à 50 % d'efficacité (Fig. 4). Autre critère très important, le débit ne doit strictement pas varier lors de l'échantillonnage si on ne veut pas changer la qualité de la séparation granulométrique.

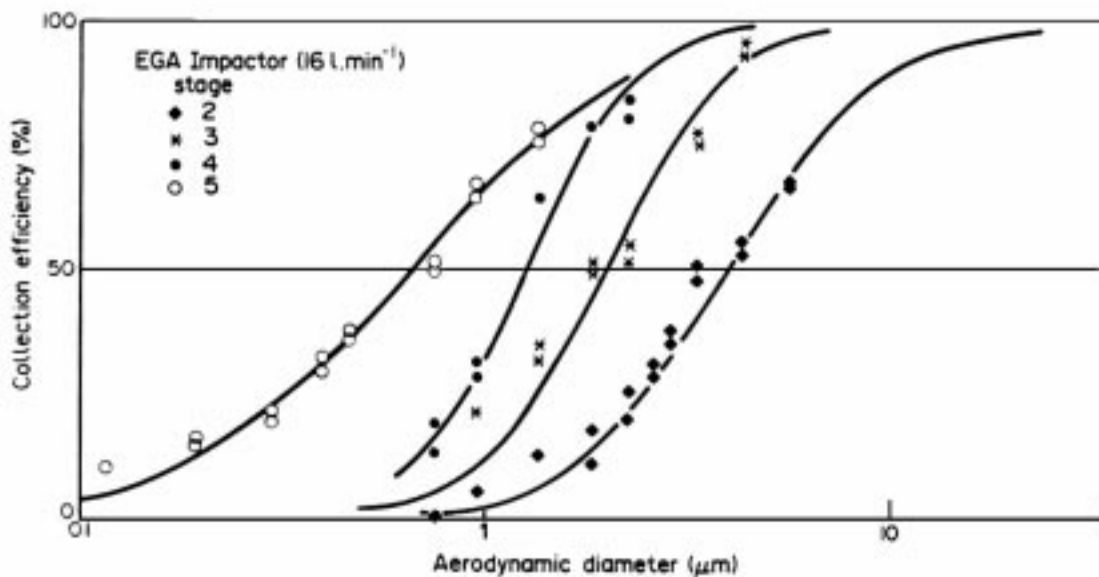


Figure 4. Efficacité de collecte des étages d'impaction d'un impacteur monojet EGA80.

Analyse physico-chimique inorganique des particules

Dans de nombreuses études environnementales il est nécessaire de déterminer les quantités élémentaires contenues dans un aérosol pour quantifier leur participation à des cycles bio-géochimiques (éléments nutritifs, toxiques...). Il est quelquefois nécessaire d'évaluer la taille et la forme des particules, et de disposer de leur composition chimique en vue d'identification notamment minéralogique. Il s'avère donc que l'on a à mettre en œuvre, en fonction des sensibilités des méthodes et des teneurs environnementales des procédures adaptées à l'objectif. On distingue donc les méthodes dites globales de celles qui sont ponctuelles, et celles qui sont destructrices de celles qui permettront une conservation de l'échantillon original.

Méthodes d'analyse globale

Les méthodes globales intègrent tout ou partie de l'échantillon et permettent l'analyse qualitative de toutes les particules présentes, quelles que soient leurs tailles. On distingue la spectrométrie d'absorption atomique (flamme SAAF ou four SAAE), la spectrométrie d'émission couplée à une induction plasma avec détection optique (ICP-AES) ou en masse (ICP-MS), la spectrométrie de Fluorescence X induite par rayons X (SFX) ou induite par faisceau d'ions, par exemple de protons pour PIXE. Toutes ces techniques permettent une caractérisation atomique. Quant à l'XPS (Spectrométrie de Photoélectrons), elle permet la caractérisation des états chimique des éléments détectés.

Techniques non destructrices

Les techniques les plus couramment employées sont issues de la spectrométrie de fluorescence X (SFX). Le principe consiste toujours à induire, par un apport d'énergie par photons (SFX) ou par bombardement particulaire (p en PIXE, e- en microscopie), des lacunes dans les couches électro-

niques internes induisant une cascade de réarrangement accompagnée de l'émission d'un spectre énergétique qui est caractéristique des éléments présents. La quantité de photons caractéristique est, moyennant un flux excitateur constant, directement proportionnelle au nombre d'atomes présents. Aucune préparation n'est nécessaire puisqu'il s'agit simplement de placer l'échantillon dans le faisceau excitateur pendant un temps déterminé et de compter simultanément le nombre de photons caractéristiques émis par une raie de fluorescence judicieusement choisie (généralement la raie $K\alpha$, $K\beta$, voire $L\alpha$). Deux types de traitement sont exploités : le traitement en longueur d'onde et la détection en énergie. En 1994, la méthode a été normalisée pour l'analyse du plomb particulaire atmosphérique urbain (AFNOR X 43 027). Cette norme décrit la procédure analytique et signale sa généralisation pour de nombreux autres éléments à analyser dans les poussières atmosphériques.

Le PIXE, exploitant un faisceau potentiellement très étroit, a souvent été utilisé pour l'analyse des échantillons d'impacteur [6,7] : le faisceau est focalisé sur le petit cône matière déposé au centre de la surface d'impaction, évitant ainsi une perte de rendement d'excitation en irradiant, comme en SFX classique, une zone sans matière. On bénéficie de plus d'une excitation amplifiée du fait de sections efficaces de capture meilleures que les coefficients d'atténuation intervenant en Fluorescence X classique. Par contre, le PIXE est plus efficace pour l'analyse de ces petites surfaces que pour l'analyse d'échantillons de grande dimension comme les filtres de poussière atmosphériques : il ne permet pas l'analyse de la totalité de la surface de collecte, généralement autour de 40 mm de diamètre au minimum.

La spectrométrie de photoélectrons (XPS) permet de caractériser l'état chimique des éléments dans la couche de surface sur une profondeur de 20 à 50 Angströms. Plusieurs applications de cette technique sur les aérosols ont été publiées [8,9]. Dans la majorité des cas, le moyen utilisé pour collecter les particules est l'impaction. En effet, la résolution latérale de la méthode ne permet pas l'analyse de particule individuelle. Il faut donc s'assurer que la population d'aéro-

sols analysée possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques. Du point de vue de l'analyse, l'XPS pose, pour l'étude des aérosols atmosphériques, plusieurs problèmes :

- Le premier problème, qui n'est d'ailleurs pas spécifique à nos échantillons, est le calibrage des énergies de liaisons des photoélectrons. Dans le cas de particules sur un filtre, on a souvent à faire face à un problème de charge résiduelle, décalant ainsi les énergies des électrons. Généralement, le spectromètre est calibré en se calant sur le pic 1 s du carbone de contamination à 285eV. Dans certaines publications, les auteurs préfèrent utiliser comme étalon interne un élément du substrat où sont déposées les particules [8,9]. Dans certains cas, on peut envisager d'utiliser le calcul du paramètre Auger.
- Le second problème est inhérent à la méthode elle-même, c'est l'ultra-vide qui règne dans la chambre d'analyse. Une telle atmosphère peut provoquer la désorption d'un ou plusieurs composés de surface ce qui relativise la qualité de l'information obtenue à l'issue de l'analyse.

Techniques destructrices

Les techniques de SAAE, SAAF et ICP nécessitent un protocole de mise en solution de l'échantillon par minéralisation, généralement acide, mais qui ne permet la solubilisation que de quelques éléments compatibles avec le milieu d'attaque – en milieu nitrique par exemple pour l'analyse des métaux. On ne pourra pas analyser par la même « attaque » des constituants comme le silicium, le phosphore le soufre et les métaux. De plus, les solutions obtenues ne se conservant pas, l'échantillon est à terme irrémédiablement détruit, même si après analyse il reste de la solution. Les techniques d'absorption ne sont applicables qu'aux éléments pour lesquels on dispose d'une lampe d'émission. Le spectre analysable est donc très restreint. Par contre, grâce au plasma inductif, les techniques ICP permettent d'analyser une large gamme d'éléments puisque l'échantillon constitue sa propre source d'émission.

La minéralisation de l'échantillon s'effectue principalement par trois procédés : par extraction à chaud avec piégeage à reflux, par digestion en bombe Téflon à chaud au bain de sable par exemple, ou par minéralisation micro-ondes (méthode la plus récente, la plus efficace et rapide). Les filtres préférés des opérateurs restent le nitrate de cellulose qui est très propre chimiquement (condition indispensable puisque le filtre fait partie intégrante de l'échantillon) et qui se dissout parfaitement bien en milieu acide. Les volumes finaux sont compris entre 20 et 100 mL, fonction des systèmes employés. Les milieux acides classiquement utilisés sont nitriques ou nitrique-perchlorique. Parfois, mais rarement, on emploie l'acide fluorhydrique dans le but de dissoudre la structure silicatée. Il est d'une manipulation extrêmement dangereuse et délicate, nécessitant une « verrerie » adaptée. On n'emploie pratiquement pas l'acide sulfurique (de nombreux sulfates sont insolubles (le plomb par exemple) et que rarement l'acide chlorhydrique.

Le plomb particulaire étant le premier polluant particulaire métallique ayant fait l'objet d'une réglementation en atmosphère urbaine, l'absorption atomique a été la première méthode analytique à être normalisée (AFNOR X 43 026).

Le tableau I illustre les seuils de détection que l'on peut espérer obtenir par ces techniques analytiques globales.

Tableau I. Seuils analytiques des techniques analytiques globales (base de 20 mL pour le milieu d'attaque acide).

	Seuil méthodologique élémentaire	Seuil atmosphérique pour 24 m ³ élémentaire
SFX	0,1 – 10 ng	4 pg/m ³ – 0,4 ng/m ³
PIXE	1 – 10 ng	40 – 400 ng/m ³
SAAF	~ ppm	~ µg/m ³
SAAE	10 ppt – 1 ppb	10 pg/m ³ – ~ ng/m ³
ICP-AES	0,1 – 1 ppb	0,1 ng/m ³ – 1 ng/m ³
ICP-MS	~ ppt	~ pg/m ³

Méthodes d'analyse individuelle

Elles permettent de caractériser des particules individuellement [8,9].

Le principe d'analyse consiste le plus souvent à analyser un objet que l'on observe :

- Les microscopies optiques ou électroniques permettent de visualiser la forme des objets avec une plus ou moins grande résolution selon la méthode choisie.
- Le couplage des microscopies à différents types de détecteur (détection en longueur d'onde, en énergie ou en masse SM) permet une caractérisation chimique de chaque particule.

Les méthodes les plus couramment utilisées sont celles qui associent l'observation par microscopie électronique à balayage ou en transmission associée à un analyseur dispersif en énergie des rayons X. Leur principal avantage réside dans l'utilisation conjointe et interprétative de plusieurs critères accessibles sur une même particule.

Analyse morphologique

Les méthodes diffèrent selon que l'on utilise un microscope électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET). Au MEB, les électrons sont arrachés à la surface de la particule balayée par le faisceau incident. Les électrons secondaires sont collectés par un détecteur qui envoient leurs signaux à un tube cathodique où l'image est reconstituée. L'image ainsi obtenue est tridimensionnelle et caractérise la topographie de la particule étudiée.

Au microscope électronique à transmission le faisceau d'électrons traverse l'échantillon puis une « lentille-objectif » pour former l'image sur un écran fluorescent. L'image obtenue est alors une image projetée de la particule étudiée dont l'opacité dépendra de son épaisseur et de la masse atomique des éléments constitutifs. Ceci a pour conséquence que des échantillons massifs peuvent être observés directement au microscope électronique à balayage alors que le microscope électronique en transmission nécessite un prétraitement des échantillons pour les rendre transparents aux électrons (épaisseur maximum de 0,1 µm).

Le grossissement maximum que l'on peut obtenir avec un MEB est de 500 000 à condition de disposer d'un système isolé des champs électromagnétiques. Dans la pratique, ce critère d'observation est très utile pour l'identification de la

particule. Il constitue un critère de sélection pouvant être associé au comptage de polluants spécifiques (comptage de particules fibreuses par exemple). Chaque particule peut être mesurée individuellement à l'aide de grilles calibrées ou d'un analyseur d'images approprié. La figure 5 illustre une observation sur une membrane polycarbonate de 0,4 µm de porosité relative à trois types de particules observés dans un environnement urbain : fibre, cendres volantes et suies.

Analyse de la structure cristalline

Seule la microscopie électronique en transmission permet, par micro-diffraction électronique, d'accéder aux caractéristiques cristallographiques des particules cristallisées. L'interprétation des clichés reste délicate. Néanmoins, dans certains cas précis il est possible de distinguer aisément deux espèces cristallines. C'est le cas pour les deux grandes variétés d'amiante que sont la chrysotile et l'amphibole.

L'adjonction d'un détecteur de rayons X permet d'obtenir sur chaque particule un spectre caractéristique des éléments constitutifs dont le numéro atomique est supérieur ou égal à 6.

Pour les particules très proches chimiquement, il est possible de faire une exploitation semi-quantitative des spectres de micro analyse en appliquant par exemple la méthode simple des rapports de pics. On utilise le pic de l'élément prédominant comme référence. Ainsi en pratique l'utilisation conjointe de la morphologie et de la micro-analyse conduit à distinguer correctement les différents éléments constituant d'une particule. Ceci est une aide précieuse pour déterminer certaines sources de pollution mais cette démarche reste qualitative – la présence de cendres volantes indique l'existence potentielle d'une source d'origine industrielle par exemple.

L'évaluation quantitative (concentration en nombre) et la distribution granulométrique des particules identifiées peut être nécessaire. Son obtention est possible par un balayage aléatoire du filtre-échantillon. On procède par l'examen de champs d'observation dont la surface (connue) peut-être ajustée en fonction de la charge particulaire de l'échantillon.

Dans chacun de ces champs, les particules identifiées (ou non) sont comptées et/ou mesurées. L'examen d'un grand nombre de particules est nécessaire pour obtenir une bonne approximation de la concentration numérique et de la distribution granulométrique des particules statistiquement significatives. Ceci implique une répartition relativement homogène des particules à la surface de l'échantillon. Ce type de méthode permet par exemple de compter et de mesurer sélectivement les fibres d'amiante dans un échantillon d'air, voire même de distinguer précisément les différentes espèces concernées (chrysotile, anthophyllite, crocidolite...).

Conclusion

La caractérisation inorganique ou plus généralement minérale des particules atmosphériques passe avant tout par leur collecte. Il est nécessaire de savoir quelle fraction granulométrique est d'intérêt dans la question environnementale posée. Il est en effet quasiment impossible de collecter simultanément les grosses et les petites particules. La filtration et l'impaction ont leurs règles de fonctionnement. La méthode de caractérisation imposera aussi la nature du support de collecte. Les membranes en fibre sont proscrites si on souhaite observer les particules. Certaines méthodes préfèrent un support conducteur ou encore un matériau permettant de « caler » le spectre d'énergie. Une caractérisation complète des particules d'une atmosphère nécessitera la mise en œuvre de nombreux outils de collecte et d'analyse. Le tableau II décrit la cohérence entre méthode analytique, support et principe de collecte ainsi que le protocole de préparation qui est généralement employé. Si l'on s'intéresse enfin à des atmosphères peu chargées ou à la recherche d'éléments à très faibles teneurs, il faut que l'analyste intègre impérativement une procédure de manipulation qui respecte tout au long de la démarche l'intégrité de l'échantillon. N'oublions pas qu'une atmosphère donnée ne pourra s'échantillonner qu'une seule fois.

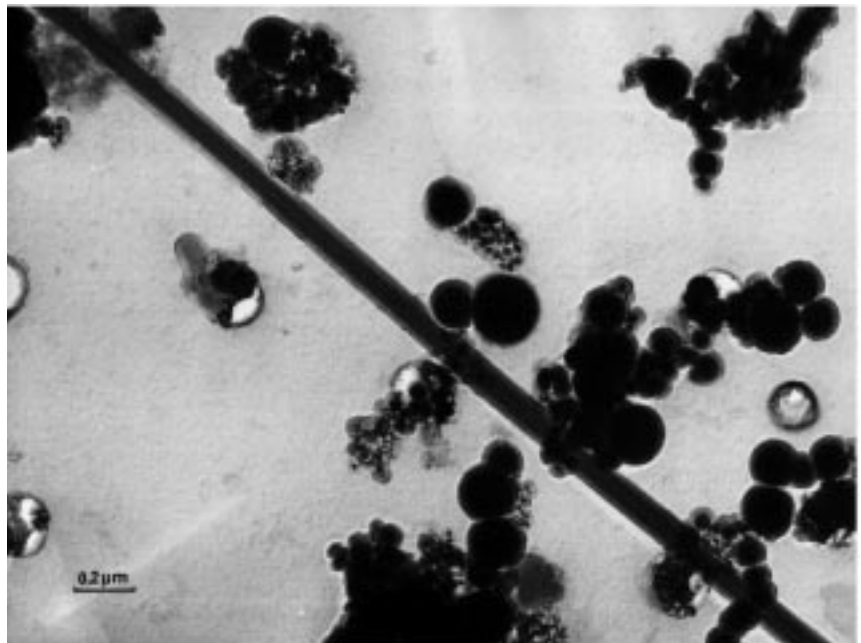


Figure 5. Observation au MET d'un échantillonnage de particules. Support : filtre en membrane polycarbonate de 0,4 µm de taille de pore. Fibre : forme allongée ; cendres volantes : forme sphérique et de grand diamètre ; suies : agrégat de sphères fines.

Tableau II. Adéquation entre les caractéristiques de l'échantillon et l'analyse.

Méthode	Principe de prélèvement	Type de support	Prétraitement de l'échantillon
GLOBALE			
SFX	Filtration/Impaction	Memb. Polycarbonate	Filtre à plat en couche mince
ICP/ICP-MS	" "	Ester de Cellulose	Dissolution par voie acide
SAA	" "	" "	" "
ESCA	" "	Filtres d'Argent	
PONCTUELLE			
MEB	Impaction Filtration	Plot métallique/graphite Memb. Polycarbonate	Recouvrement d'une couche conductrice (Au ou C)
MET	Filtration/Impaction	Memb. Polycarbonate	Transfert d'une partie de la membrane sur grille de MET (Cu, Au, Al, Be, ...) et recouvrement d'une couche conductrice de carbone

Références

- Brown, R. C. Air filtration: An integrated approach theory and applications of fibrous filters, Pergamon press, 1993, ISBN: 0 08 041274 2; p 272.
- Rault, J. Y. La filtration de l'air -J Y - Les éditions parisiennes; p 124.
- Gomes, L.; Bergametti, G.; Dulac, F.; Ezat, U. *J. Aerosols Sci.* **1990**, *21*, 47-59.
- Quisefit, J. P. Analyse du plomb environnemental par Spectrométrie de Fluorescence X, dans « Aspects analytiques du plomb en environnement », 1996, TEC & DOC Lavoisier, ISBN : 2-7430-0104-6.
- Quisefit, J. P.; Crepin, J. B.; De Chateaubourg, P. Généralisation de l'analyse multi-élémentaire par Spectrométrie de Fluorescence X des filtres en fibre par la méthode de transmission (AFNOR X 43027) dans Rayons X et Matière - 100 ans Edition de physique, J. de physiques, Broll, Cornet & Quisefit Ed., III, Vol. 6, 1996; p 651-658.
- Aloupogiannis, A.; Robaye, G.; Roelandts, I.; Delbrouck Habaru, M.; Quisefit, J. P. *Nucl. Inst. Met. Nucl. Phys. Res.* **1986**, *B14*, 297-303.
- Aloupogiannis P.-G.; Weber, G.; Quisefit, J. P.; Delbrouck Habaru, M.; Roelandts I.; Rouelle, M. C.; Robaye, G. *Nucl. Inst. Met. Phys. Res.* **1989**, *B42*, 359-368.
- Spurny, K. R. Physical characterization of single particles and of particle collectives; p 300.
- Keyser, T. R.; Natusch, D. F. S.; Evans Jr, C. A.; Linton, R. W. *Env. Sci. Technol.* **1978**, *12* (7), 768-773.