

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE: 08/D3C/2018

SERIE: 02/Ch/2018

UNIVERSITE DES FERERES MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE EN CHIMIE

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

**EXTRACTION ET ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES
CONTENUS DANS LES POUSSIERES PRELEVEES DANS L'AIR
AMBIANT A CONSTANTINE**

Présentée par :

Mme KEMMOUCHE AMINA

EPOUSE GHALLAB

SOUTENUE LE 31 / 01 / 2018

Devant le Jury :

Président : Abdelaziz BOULKAMH Prof. Université de Constantine

Rapporteur : Hocine ALI-KHODJA Prof. Université de Constantine

**Examineur : Ahmed Fawzi DERRADJI Prof. Université Badji Mokhtar
Annaba**

Examineur : Hocine MERAZIG Prof Université de Constantine

**Examineur : Assia NAIT MERZOUG M.C Université Mohamed-Cherif
Messadia Souk ahras**

Dédicace

A tous ceux qui,
par un mot,
m'ont donné la force de continuer

à tous ceux qui me sont chers et proches

A tous ceux qui m'aiment

je dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Ce travail est l'aboutissement d'un long cheminement au cours duquel j'ai bénéficié de l'encadrement, des encouragements et du soutien de plusieurs personnes, à qui je tiens à dire profondément et sincèrement merci.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude au directeur de ce Mémoire, Pr. Hocine ALIKHODJA, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Mes vifs remerciements vont également au président Pr. Abdelaziz Boulkamh et aux membres du jury ; Pr. Ahmed Fawzi DERRADJI, Pr. Hocine MERAZIG et Pr. Assia NAIT MERZOUG pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Merci au Pr. Ahmed Fawzi DERRADJI, qui m'a beaucoup aidé à maîtriser les outils analytiques dès les premières expériences dans le laboratoire.

Merci au Pr. Abdelaziz BOULKAMH pour ses nombreux conseils et sa relecture scrupuleuse du manuscrit et ses suggestions toujours avisées.

Je remercie très chaleureusement mes collègues du Laboratoire de Pollution et Traitement des Eaux : Mme. F. BENCHARIF, Mme. K. LOKORAI, Mr. M. BOUZIANE, Mr. A. TERROUCHE et Mr. L. NAIDJA pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté tout au long de ce travail.

Je désire aussi remercier les chercheurs et le personnel de l'Institut d'Evaluation Environnementale et de Recherche sur l'Eau (IDAEA-CSIC, Barcelone, Espagne) et de l'université de La Corogne, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réalisation de cette étude. Je tiens à remercier spécialement Pr. Xavier QUEROL pour le temps précieux qu'il a consacré afin de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont aussi à ma famille, ma belle famille et mes amis pour leur soutien qui m'a été très utile aux moments difficiles.

Enfin, je remercie mon cher mari pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général.

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée pour mes parents. Leur présence et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.

SOMMAIRE	Page
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
1^{ère} Partie : Revue de la littérature	
Chapitre I. Généralités sur les particules atmosphériques et les éléments en traces métalliques	6
I.1. Généralités sur les particules atmosphériques	6
I.1.1. Définition	6
I.1.2. Classification granulométrique	6
I.1.2.1. PM ₁₀ : particules grossières	6
I.1.2.2. PM _{2,5} : particules fines	7
I.1.2.3. PM ₁ : particules ultrafines	7
I.1.3. Mécanismes de formation et d'élimination des particules	7
I.1.3.1. Mécanismes de formation	7
I.1.3.1.1. Les aérosols primaires	7
I.1.3.1.2. Les aérosols secondaires	7
I.1.3.2. Mécanismes d'élimination	7
I.1.3.2.1. Le dépôt sec	7
I.1.3.2.2. Le dépôt humide	8
I.1.4. Sources des particules	8
I.1.4.1. Sources naturelles	8
I.1.4.1.1. Les aérosols terrigènes	8
I.1.4.1.2. Les aérosols océaniques	8
I.1.4.1.3. Les aérosols volcaniques	9
I.1.4.2. Sources anthropiques	9
I.1.4.2.1. Agriculture	9
I.1.4.2.2. Industrie	9
I.1.4.2.3. Transformation d'énergie	9
I.1.4.2.4. Combustion	9
I.1.4.2.5. Transport	9
I.1.5. Effets de la pollution particulaire sur la santé humaine et l'environnement	10
I.1.5.1. Effets sur la santé humaine	10

I.1.5.2. Effets sur l'environnement	12
I.1.6. L'influence des données météorologiques	12
I.1.6.1. Le vent	12
I.1.6.2. La température	12
I.1.6.3. La stabilité de l'atmosphère	13
I.1.6.4. La pression atmosphérique	13
I.1.6.5. L'humidité relative	13
I.1.6.6. Précipitations	13
I.2. Les éléments traces dans l'air ambiant	13
I.2.1. Sources et utilisations des éléments traces	14
I.2.2. Effets sanitaires des éléments traces	15
Chapitre II. Composition chimique des poussières fines en milieu urbain	17
II.1. Influence des sources émettrices	17
II.2 Influence de la granulométrie des aérosols	17
II.3. Influence de la nature des composants	19
II.3.1. Composants minéraux	19
II.3.2 Composants carbonés	19
II.3.2.1 Carbone élémentaire (EC)	19
II.3.2.2 Carbone organique (OC)	19
Chapitre III. Techniques de prélèvement et de mesure des poussières fines	20
III.1. Mesure en masse	20
III.1.1. Echantillonnage par filtration	20
III.1.2. Echantillonnage par impaction	21
III.2. Distribution dimensionnelle	21
III.2.1. Méthode optique	21
III.2.2. Méthode électrique	22
Chapitre IV. Techniques et méthodes de digestion des éléments en traces métalliques	23
IV.1.Principe	23
IV.2. Réactifs et leurs combinaisons utilisées pour la digestion	23
IV.2.1. Réactifs	23
IV.2.2. Mélanges	25
IV.3. Techniques de chauffage	25
IV.4. Les erreurs liées à l'étape de mise en solution	26

IV.4.1. La perte	26
IV.4.2. La contamination	26
Chapitre V. Techniques et méthodes de dosage des éléments en traces métalliques	28
V.1. Techniques de dosage des ETM contenus dans des aérosols à l'état solide	28
V.1.1. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)	28
V.1.2. La spectrométrie d'émission des rayons X induite par proton(PIXE)	29
V. 1.3. Critique de l'analyse directe	31
V.2. Techniques de dosage des ETM contenus dans des aérosols mis en solution	31
V.2.1. La spectroscopie atomique	31
V.2.1.1. Généralités sur la spectroscopie atomique	31
V.2.1.2. La spectroscopie d'absorption atomique de flamme (SAAF)	33
V.2.1.2.1. Sources à spectre de raies	33
V.2.1.2.2. Appareils de spectroscopie d'absorption atomique	35
V.2.1.2.3. Interférences	36
V.2.1.2.4. Analyse quantitative par spectroscopie d'absorption atomique	38
V.2.2. Les méthodes plasmiques spectrométriques	39
V.2.2.1. La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif	40
V.2.2.1.1. Principe de fonctionnement de l'ICP-MS	40
V.2.2.1.2. Applications de l'ICP-MS	42
V.2.2.2. La spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif	43
V.2.2.2.1. Instrumentation de la méthode ICP-AES	43
V.2.2.2.2. Critique de la méthode ICP-AES	44
V.2.3. La polarographie	44
V.2.3.1. La polarographie classique	45
V.2.3.1.1. Comparaison entre l'électrode à gouttes tombantes et l'électrode plane statique	46
V.2.3.1.2. Effet de la complexation sur les vagues polarographiques	47
V.2.3.1.3. Effet du pH sur les polarogrammes.	48
V.2.3.2. La polarographie impulsionnelle	48
V.2.3.2.1. La polarographie différentielle	49
V.2.3.2.2. La polarographie à tension carrée	50
V.2.3.2.3. Applications de la polarographie impulsionnelle aux substances inorganiques	50
V.2.3.3. Techniques des redissolution en analyse polarographique	51

V.2.3.4. La polarographie avec emploi d'ultramicroélectrodes	52
2^{ème} Partie. Matériels et méthodes	
Chapitre I. Échantillonnage des poussières fines PM ₁₀ et PM _{2.5}	55
I.1. Le collecteur TAS (Tactical Air Sampler)	55
I.2. Le collecteur HVS	55
I.3. Station météorologique	56
I.3.1. Description	56
I.3.2. Présentation du logiciel WRPLOT	57
I.4. Méthode de pesage	57
Chapitre II. Minéralisation des poussières	58
II.1. Description des techniques d'extraction utilisées	58
II.2. Matériels utilisés	59
II.2.1. Purification de l'eau	59
II.2.2. Chauffage	60
II.2.3. Centrifugation	60
Chapitre III. Détermination de la concentration des éléments en traces métalliques par polarographie	61
III.1. Description du ComputraceVA797	61
III.2. Techniques de mesure de courant possibles	62
III.3. Choix de la technique de mesure	63
Chapitre IV. Détermination de la concentration des éléments en traces métalliques par spectrométrie d'absorption atomique	64
IV.1. Description de Shimadzu AA-7000	64
IV.2. Sensibilité de la méthode	64
Chapitre V. Détermination de la concentration des éléments en traces métalliques par ICP-MS et ICP-AES	66
V.I. ICP-MS	66
V.1.1. Caractéristiques techniques de l'équipement	66
V.1.2. Caractéristiques analytiques de l'équipement	66
V.2. ICP-AES	67
V.2.1. Caractéristiques techniques de l'équipement	67
V.2.2. Caractéristiques analytiques de l'équipement	68
3^{ème} Partie : Résultats et discussion	
Chapitre I. 1 ^{ère} campagne de mesure des poussières fines	70

I. 1. Mesure des teneurs atmosphériques en PM_{10} et $PM_{2,5}$	71
I.1.1. Présentation du site de prélèvement	71
I.1.1.1. Topographie du site	71
I.1.1.2. Caractéristiques du trafic	71
I.1.2. Evolution des concentrations des PM_{10} et $PM_{2,5}$	72
I.1.3. Influence des paramètres météorologiques	74
I.1.3.1. Conditions météorologiques du site	74
I.1.3.2. Contribution de la direction du vent aux concentrations des particules	75
I.2. Effets de la composition de la solution de minéralisation sur les concentrations des éléments analysés	77
I.2.1. Les résultats de référence	77
I.2.2. Etude comparative entre la technique de digestion totale P4 et les techniques de digestion partielle P2 et P3	79
Chapitre II. 2 ^{ème} campagne de mesure des poussières fines	83
II. 1. Mesure des teneurs atmosphériques en PM_{10}	83
II.1.1. Présentation du site de prélèvement	83
II.1.2. Evolution des concentrations des PM_{10}	84
II.2. Pourcentages de récupération des éléments majeurs et traces contenus dans les matériaux de référence	85
II.2.1. Le matériau de référence P1633b	86
II.2.2. Le matériau de référence UPM 1648a	87
II.2.3. Le matériau de référence NAT-7	87
II.2.4. Le matériau de référence SO-2	88
II.2.5. Le matériau de référence SO-4	88
II.2.6. Observations générales relatives aux matériaux de référence	92
II.3. Eléments majeurs et traces contenus dans les échantillons de PM_{10} et obtenus avec les cinq procédures d'extraction P1, P2, P3, P4 et P5	94
II.4. Etude comparative relative aux poussières minérales	101
Conclusion générale	104
Références bibliographiques	106
Annexes	113

Liste des abréviations

HF : Acide Fluorhydrique

PM : Matière particulaire

PM₁₀ : Matière particulaire de diamètre inférieur à 10 µm

PM_{2,5} : Matière particulaire de diamètre inférieur à 2,5 µm

PM_{1,0} : Matière particulaire de diamètre inférieur à 1,0 µm

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence

ICP-AES : Spectrométrie d'émission optique à plasma induit par haute fréquence

XRF : Fluorescence des rayons X

EDXRF : Fluorescence de rayons X à dispersion d'énergie

WDXRF : Fluorescence de rayons X à dispersion des rayons X

INAA : Analyse instrumentale d'activation neutronique

PIXE : Émission de rayons X induite par des particules

LIDAR : Détection et estimation de la distance par laser ou rayon lumineux

SAAE : Spectroscopie d'absorption atomique électrothermique

SFA : Spectroscopie de fluorescence atomique

SAAF : Spectroscopie d'absorption atomique à flamme

SFAE : Spectroscopie de fluorescence atomique électrothermique

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

SEA : Spectroscopie d'émission atomique

ETM : Eléments en traces métalliques

FMW : Fréquence moyenne du vent

N : Nord

NE : Nord-est

E : Est

SE : Sud-est

S : Sud

SW : Sud-ouest

W : Ouest

NW : Nord-ouest

HREE-s : Eléments lourds de terres rares

LREE-s : Eléments légers de terres rares

Liste des figures

Figure 1. Schéma de l'appareil respiratoire	11
Figure 2. Photographies en MEB de deux types de filtres	20
Figure 3. Principe de la EDXRF	29
Figure 4. Principe de la WDXRF	29
Figure 5. Schéma de principe de l'analyse PIXE (a) et de production des photons X par ionisation de l'atome cible par un ion incident (b)	30
Figure 6. Lampe à cathode creuse	33
Figure 7. Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption	35
Figure 8. Source plasma à ICP	40
Figure 9. Représentation schématique du couplage torche à plasma-spectrométrie de masse	41
Figure 10. Eléments de base de l'appareillage de l'ICP-MS	42
Figure 11. La répartition des principaux domaines d'application de l'ICP-MS	42
Figure 12. ICP à mesures simultanées : système multi-éléments dans sa forme primitive	43
Figure 13. La relation entre le courant faradique et le courant capacitif	46
Figure 14. Types de la programmation du potentiel en polarographie impulsionnelle	49
Figure 15. La courbe $I=f(E)$ en polarographie impulsionnelle différentielle	50
Figure 16. Le préleveur TAS	55
Figure 17. Echantillonneur de PM_{10} HVS TE- 6001	56
Figure 18. Station météo sans fil (modèle WMR928N)	57
Figure 19. La balance (Sartorius BP61S)	57
Figure 20. Le purificateur PURELAB Option-Q	59
Figure 21. La plaque chauffante (Stuart SD 500)	60
Figure 22. La centrifugeuse (Eppendorf 5810)	60
Figure 23. Computrace VA 797	61
Figure 24. Shimadzu AA-7000	64
Figure 25. Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS (Thermo Fisher Scientific X-Series II)	67
Figure 26. Spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif Thermo Fisher Scientific ICAP65080	68
Figure 27. Morphologie de la cité Zouaghi Slimane et position des deux préleveurs	71
Figure 28. Evolution des concentrations journalières des PM_{10} , $PM_{2.5}$	73
Figure 29. Evolution des concentrations des particules grossières	74
Figure 30. Rose des vents correspondant à la période de prélèvement	75
Figure 31. Concentrations des éléments traces analysés par ICP-MS	77

Figure 32. Concentrations des éléments majeurs analysés par ICP-AES	78
Figure 33. Comparaison des teneurs atmosphériques en Ca, Mg, Na, Zn, Pb et Cu obtenues avec les techniques d'extraction P2, P3 et P4	80
Figure 34. Comparaison entre les concentrations moyennes de Ca, Mg, Na, Zn, Cu et Na obtenues avec les protocoles d'extraction P2, P3 et P4	81
Figure 35. Concentrations journalières des PM ₁₀	85
Figure 36. Taux de récupération (%) des éléments majeurs et traces contenus dans les cinq matériaux de référence et obtenus avec les techniques de digestion P1, P2, P3, P4, P5	91
Figure 37. Taux de récupération moyens des éléments majeurs et traces contenus dans les matériaux de référence (valeurs moyennes pour NIST 1633b, UPM 1648, NAT-7, SO-2 et SO-4) avec les cinq procédures d'extraction P1, P2, P3, P4 et P5	93
Figure 38. Concentrations moyennes des éléments majeurs et traces contenus dans les PM ₁₀ et obtenues avec les cinq protocoles d'extraction : P1, P2, P3, P4 et P5	96
Figure 39. Variation des concentrations atmosphériques de quelques éléments sélectionnés contenus dans les 10 échantillons de PM ₁₀ actuels, obtenues avec les cinq procédures de digestion P1, P2, P3, P4 et P5	99
Figure 40. Evolution journalière des concentrations des PM ₁₀ et des poussières minérales	101
Figure 41. Evolution journalière des poussières minérales obtenue avec les cinq protocoles d'extraction : P1, P2, P3, P4 et P5.	102

Liste des tableaux

Tableau 1. Les principales sources de certains éléments traces	15
Tableau 2. Les effets sanitaires liés à l'exposition à certains éléments traces	16
Tableau 3. Différentes classes de particules et leurs caractéristiques	18
Tableau 4. Classification des méthodes spectrales atomiques	32
Tableau 5. Limites de détection en absorption atomique de flamme	38
Tableau 6. Influence de la complexation sur les potentiels de demi-vague à l'électrode de mercure à gouttes tombantes ($E_{1/2}$ vs ECS/V)	47
Tableau 7. Informations techniques sur l'appareil Computrace VA 797	62
Tableau 8. Seuils de détection de quelques éléments métalliques par la SAAF	65
Tableau 9. Caractéristiques techniques du spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS	66
Tableau 10. Caractéristiques techniques du spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-AES	67
Tableau 11. Nombre de véhicules recensés sur la route nationale n° 03 pendant des tranches horaires de 15 minutes entre 9 h et 13 h	72
Tableau 12. Dates correspondant aux prélèvements simultanés des PM_{10} et $PM_{2,5}$	72
Tableau 13. Contributions moyennes des secteurs de vent aux concentrations des PM_{10} et $PM_{2,5}$	76
Tableau 14. Concentrations mesurées et concentrations de référence des éléments métalliques contenus dans le matériau de référence P1633b	79
Tableau 15. Les concentrations moyennes des éléments métalliques contenus dans les échantillons de PM_{10} et $PM_{2,5}$ et obtenues avec les techniques d'extraction P2, P3 et P4 utilisées et les ratios entre ces concentrations en pourcentage	81
Tableau 16. Valeurs certifiées et non certifiées des éléments majeurs et traces contenus dans les cinq matériaux de référence	90
Tableau 17. Taux de récupération élémentaire en pourcentage pour les échantillons de PM_{10} obtenus avec P1, P2, P3 et P5 par rapport à ceux obtenus avec P4	97
Tableau 18. Les techniques d'extraction partielle alternatives à l'extraction totale en présence de HF selon le type de l'échantillon et l'élément considéré	100
Tableau 19. Concentrations journalières des poussières minérales et leurs pourcentages dans les PM_{10}	103

Introduction générale

Introduction générale

L'analyse chimique des particules atmosphériques échantillonnées dans l'air ambiant avec de très faibles concentrations est un véritable défi, notamment parce que les faibles masses des échantillons augmentent le risque de perte et de contamination. En outre, les différentes formes chimiques dans lesquelles l'élément peut se partitionner et la nature très variable des composants des particules dans différents contextes doivent être pris en compte lors de l'utilisation de procédures d'extraction. Ces dernières années, les analystes ont reconnu de plus en plus que les erreurs systématiques peuvent être introduites lors des étapes d'échantillonnage et de préparation des échantillons (Ehi-Eromosele et al, 2012).

Différentes méthodes d'extraction des éléments majeurs et traces contenus dans les particules atmosphériques peuvent être utilisées et leur efficacité dépend de plusieurs facteurs, dont les plus importants sont la nature de la composition de l'échantillon, le type de mélange acide utilisé, le type d'énergie appliquée (chauffage conventionnel et/ou micro-ondes), la température et la durée de la digestion (Pettersen et al, 1998). Dans la littérature scientifique, ces techniques de digestion des particules atmosphériques (et les matières connexes telles que les sédiments, le sol, les échantillons de poussière déposés et les déchets) sont communément rapportées sans préciser si le type d'extraction choisi atteint la dissolution totale des échantillons ou si elle est sélective pour des fractions élémentaires spécifiques. Certaines de ces études sont basées sur une seule étape de digestion/extraction, et utilisent différents mélanges de réactifs tels que: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (l'eau régale), HNO_3 seul, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (Pettersen et al, 1998 ; Bettinelli et al, 2000). D'autres procédures sont basées sur l'extraction séquentielle conçue pour partitionner différents éléments en fonction de leur mode d'occurrence dans les échantillons et les différentes solutions appliquées (Grotti et al, 2002 ; Jimoh et al, 2012). Différents systèmes de chauffage peuvent également être utilisés, tels que les bains de sable, la plaque chauffante, les cuves de digestion sous pression et les blocs d'aluminium (Celo et al, 2010 ; Sastre et al, 2002), ou l'assistance par micro-ondes qui permet de réduire la quantité de réactifs et le temps de digestion (Minguillón, 2014). Un autre paramètre concerne les exigences du protocole analytique en ce qui concerne la composition de la solution finale issue de la digestion acide. Ainsi, la présence de HF dans la solution finale peut causer des dégâts aux instruments d'analyse et une forte teneur en Cl pourrait produire des interférences spectroscopiques importantes dans l'analyse par ICP-MS.

Une méthode de digestion totale pour la plupart des échantillons environnementaux inorganiques devrait inclure l'utilisation de HF qui, malgré les problèmes liés à son utilisation

Introduction générale

en laboratoire, reste le seul réactif capable de séparer les métaux des silicates, des silicates d'aluminium et de certains oxydes résistants (TiO_2). Si les échantillons à analyser contiennent des fractions importantes contenant ces composants, comme les PM_{10} en milieu urbain ou celles provenant de zones désertiques telles que les PM des villes d'Afrique du Nord, l'utilisation d'outils analytiques non destructifs tels que XRF, INAA, PIXE, ou des procédures de digestion impliquant HF, est nécessaire pour une caractérisation chimique totale. La poussière minérale siliceuse n'est pas seulement répandue dans les PM des milieux arides ou semi-arides, mais elle caractérise également de nombreuses zones urbaines où l'abrasion des chaussées par la circulation, et les émissions agricoles et celles liées aux chantiers de construction entraînent une charge importante de PM_{10} . La digestion de tels matériaux avec des mélanges acides en absence de HF risque de présenter de faibles performances d'extraction pour certains éléments. Alors que dans de nombreuses études, d'autres méthodes telles que l'extraction à l'eau régale se sont avérées être aussi efficaces pour certains éléments (Sastre et al, 2002), ces procédures d'extraction sont plus douces et moins efficaces pour la majorité des éléments métalliques. À titre d'exemple, Peña-Icart et al.(2011) ont comparé deux méthodes d'extraction partielle et ont trouvé qu'aucune des deux méthodes ne peut remplacer la digestion complète en présence de HF pour Cu, Pb et Ni. De même, Mathews et al.(2012) ont comparé deux méthodes d'extraction partielle avec deux procédures de digestion totale en utilisant des échantillons de sol et ont trouvé des différences significatives pour Cd, Cu, Mg, Ni, Pb et Zn. En revanche, Celo et al.(2010) ont utilisé deux matériaux standards (SRM 2783 et 1648) pour comparer l'extraction avec HNO_3 (40%) et la digestion totale en présence de HF pour Ni, V, Zn, Co, Cd, Cr, Mn, Pb, As et Se et ont conclu que la procédure d'extraction partielle fournit une alternative fiable à la digestion totale en présence de HF pour presque tous les éléments étudiés. Une étude plus détaillée a été réalisée par Sastre et al.(2002) en utilisant 10 matériaux de référence et 25 échantillons réels avec différentes matrices environnementales pour la comparaison de trois méthodes d'extraction acide: digestion totale en présence de HF, l'extraction à l'eau régale et l'extraction avec HNO_3 . L'étude a confirmé que l'utilisation de l'eau régale pour la digestion des échantillons riches en matière organique était le meilleur choix parce que cette procédure était moins coûteuse et plus rapide que la digestion totale. Ces procédés de digestion alternatifs sont développés pour fournir une dissolution plus rapide et plus facile de l'échantillon avec une consommation minimale de réactifs. Cependant, pour être considérées comme des techniques alternatives, ces procédures doivent fournir des résultats comparables avec une reproductibilité suffisamment élevée pour

Introduction générale

les éléments en question. Ces techniques devraient au moins dissoudre la matière organique et les composés inorganiques facilement digestibles dans l'échantillon (Anderson et al, 2004).

La Commission Européenne a défini les limites de concentration pour certains éléments toxiques dans ses directives sur la qualité de l'air: Cd, Ni (Directive 2004/107 / CE) et Pb (Directive 1999/30 / CE). Le Comité européen de normalisation a ensuite mis au point une méthode standard de mesure de ces métaux et métalloïdes toxiques (Pb, Cd, As et Ni: EN-14902: 2005) (Brown et al, 2011) recommandant l'utilisation de HNO₃ et H₂O₂ comme réactifs et les micro-ondes comme source d'énergie. Cette procédure standard a été sélectionnée dans de nombreuses études (Arruti et al, 2010 ; Canepari et al, 2009 ; Perrino et al, 2011). Ce choix a été basé sur la répétabilité des résultats et les limites de détection de la plupart des éléments qui se sont révélées meilleures que ceux obtenus lors de l'ajout de HF. Cependant, il a été reconnu que cette approche peut conduire à une récupération incomplète pour certains éléments tels que Al, Si et Cr (Canepari et al, 2009).

Cette étude vise à améliorer notre compréhension du problème potentiel posé par les éléments résistant à la dissolution par des procédures de digestion en absence de HF. Pour cela, on a comparé l'efficacité de cinq procédures d'extraction largement utilisées pour la dissolution d'échantillons de PM₁₀ contenant des charges relativement élevées de poussière minérale. Cela a permis d'identifier les procédures d'extraction partielles alternatives à la digestion totale en présence de HF. Dans ce but, des matériaux de référence (avec des concentrations d'éléments métalliques certifiées et / ou de référence) comportant différentes matrices et différentes gammes de concentrations d'éléments métallique sont été utilisés en plus d'un ensemble d'échantillons urbains de PM₁₀ et PM_{2,5} riches en minéraux. Bien que l'efficacité d'une procédure d'extraction ne puisse être quantifiée qu'à l'aide d'échantillons standards présentant des valeurs certifiées ou de référence pour les éléments d'intérêt, elles ne reproduisent pas nécessairement l'efficacité d'extraction de cette procédure pour des échantillons de PM₁₀ réels (Celo et al, 2010). Ces matériaux de référence ne reflètent pas forcément la composition complexe et les faibles gammes de concentrations rencontrées dans les poussières aéroportées. Si dans le cas des matériaux de référence, il est aisé de comparer les rendements d'extraction de diverses techniques d'extraction, dans le cas d'échantillons réels, la comparaison ne peut se faire qu'entre les méthodes de digestion partielle et la technique d'extraction totale en présence de HF.

Le travail expérimental a été effectué en deux étapes. En premier lieu nous avons utilisé quarante échantillons correspondant à vingt prélèvements simultanés de PM₁₀ et PM_{2,5}. Trois protocoles d'extraction ont été réalisés au niveau du Laboratoire de Pollution et Traitement

Introduction générale

des Eaux à Constantine en utilisant trois mélanges de réactifs différents : (HF/HCl/HNO₃), (HCl/HNO₃), (HCl/H₂O₂/HNO₃). Le dernier quart de chaque filtre a été mis en solution au niveau de l'institut IDAEA-CSIC de Barcelone en utilisant le mélange (HF/HNO₃/HClO₄).

Les solutions obtenues avec les trois premiers protocoles de digestion ont été analysés par deux techniques d'analyse ; les éléments Pb et Cu ont été analysés à l'aide d'une technique polarographique alors que Zn, Mg, Na et Ca l'ont été par la spectroscopie d'absorption atomique de flamme. Les échantillons minéralisés avec le dernier protocole ont été analysés par ICP-MS pour doser les éléments Cu, Pb, V, Zn, Ti, Mn, Ni, et Sr et par ICP-AES pour doser les éléments Al, Ba, Ca, Mg, Fe, K et Na. Les résultats obtenus par le biais des quatre protocoles d'extraction ont manqué de concordance car ils ont été réalisés dans des conditions opératoires différentes. Afin de remédier à tous ces inconvénients, la même étude a été refaite au niveau de l'institut IDAEA-CSIC de Barcelone. Dix échantillons de PM₁₀ ainsi que cinq matériaux de référence (NIST 1633b, UPM 1648, NAT-7, SO-2 et SO-4) ont été mis en solution en utilisant cinq protocoles de digestion/extraction. Les procédures de digestion acide sélectionnées sont largement utilisées pour l'analyse chimique des particules et comprennent: P1 (HNO₃ / HF / HCl), P2 (HCl / HNO₃), P3 (HCl / H₂O₂ / HNO₃), P4 (HNO₃ / HF / HClO₄), P5 (HNO₃ / H₂O₂). Les solutions obtenues ont ensuite été analysés par ICP-AES pour les éléments Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, V et Zn et par ICP-MS pour les éléments Li, Be, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Hf, Tl, Pb, Bi, Th, U H-REES et L-REES qui incluent: La, Ce, Nd.

Dans cette thèse, présentée en trois parties, nous évoquerons, en première partie, une recherche bibliographique ou sont successivement abordés des généralités sur les particules atmosphériques et les éléments en traces métalliques, la composition chimique des poussières fines en milieu urbain, puis nous présenterons les techniques de prélèvement et de mesure des poussières fines ainsi qu'un aperçu sur les techniques d'extraction et d'analyse des éléments métalliques présents dans les particules aéroportées.

Dans la deuxième partie, nous décrirons les matériels et les méthodes utilisés pour la réalisation des étapes expérimentales suivantes : échantillonnage des poussières fines, mise en solution des échantillons et détermination des concentrations des éléments métalliques par les différentes techniques d'analyse utilisées.

Dans la troisième partie, nous présenterons et nous discuterons les résultats obtenus. Après ces discussions, nous terminerons par une conclusion générale.

1^{ère} Partie :
Revue de la littérature

Chapitre I. Généralités sur les particules atmosphériques et les éléments en traces métalliques

I.1. Généralités sur les particules atmosphériques

I.1.1. Définition

Les particules et les aérosols sont deux termes utilisés pour exprimer la fraction particulaire dans l'air ambiant. Le terme aérosol désigne la suspension dans un gaz de particules solides ou liquides présentant une vitesse de chute négligeable. C'est donc une notion qui inclut à la fois la particule et le gaz dans lequel elle se trouve. Néanmoins, le langage courant échange souvent les mots particules et aérosols (ASPA, 2001). D'autres termes sont aussi utilisés pour exprimer des types particuliers d'aérosols comme le terme « poussières », correspondant aux particules solides de taille supérieure à 1 μm , mises en suspension par des procédés mécaniques ainsi que le terme « fumées noires », lié à la mesure de la réflectivité du filtre sur lequel les particules ont été collectées (Lamaison, 2006).

Les particules atmosphériques sont émises par des sources naturelles et anthropiques diverses; elles sont donc caractérisées par une hétérogénéité granulométrique et chimique (ASPA, 2001). Ce type de polluants atmosphériques contribue fortement à la dégradation de la qualité de l'air et a acquis ces dernières années l'intérêt de plusieurs recherches à travers le monde (Oucher, 2011).

I.1.2. Classification granulométrique

La granulométrie des particules est un élément très important qui exerce un rôle déterminant sur les propriétés physiques et chimiques, aussi bien que sur le mode de formation, de transport et de dispersion des particules dans l'atmosphère (Vallius, 2005). La gamme granulométrique des particules s'étend sur 5 à 6 ordres de grandeur et varie de quelques angströms à plusieurs dizaines de micromètres (ASPA, 2001). Les aérosols peuvent être classés selon leur taille en utilisant la notion PM_x qui représente la fraction de particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à $x \mu\text{m}$ (Vallius, 2005) ; on distingue trois principales classes: les PM_{10} , les $\text{PM}_{2.5}$ et les PM_1 .

I.1.2.1. PM_{10} : particules grossières

Ce sont des particules d'origine terrestre qui peuvent aussi avoir comme source émettrice de la combustion et le trafic routier ;elles se déposent au niveau de l'arbre trachéobronchique et sont éliminées par la toux (ASPA, 2001)

I.1.2.2.PM_{2.5} : particules fines

La principale source émettrice de cette fraction de particules est la conversion à partir de la phase gazeuse, d'effluents de combustion, de vapeurs organiques ou métalliques recondensées; elles atteignent les alvéoles pulmonaires. Dans cette catégorie, le temps de résidence des particules dépend de sa taille. Plus la particule est petite, plus le temps de résidence est important (ASPA, 2001).

I.1.2.3.PM₁ : particules ultrafines

Les particules ultrafines jouent le rôle de noyaux de condensation et constituent 90% de la masse des aérosols (Azimi, 2004).

I.1.3. Mécanismes de formation et d'élimination des particules

I.1.3.1. Mécanismes de formation

On distingue deux types de formation des aérosols : les aérosols primaires directement émis dans l'atmosphère par des sources diverses et les aérosols secondaires issus de la transformation de polluants gazeux (Thomas, 2010).

I.1.3.1.1. Les aérosols primaires

Ces particules sont générées dans l'atmosphère par un processus mécanique de mise en suspension des particules dans l'air (ASPA, 2001).

I.1.3.1.2. Les aérosols secondaires

Les aérosols secondaires sont formés dans l'atmosphère à partir des processus de nucléation ou de fragmentation. La nucléation est la conversion de gaz en particules. Elle peut se produire entre des molécules gazeuses pour former une vapeur condensable, et on l'appelle nucléation homogène. La nucléation peut aussi se produire sur des noyaux solides préexistants dans l'atmosphère ; c'est le processus de nucléation hétérogène. La fragmentation des solides ou des liquides permet la formation de particules secondaires plus grosses que celles formées par nucléation (ASPA, 2001).

I.1.3.2. Mécanismes d'élimination

Les aérosols peuvent être éliminés de l'atmosphère par dépôt sec ou humide.

I.1.3.2.1. Le dépôt sec

C'est le transport des particules vers le sol, la végétation et d'autres surfaces en absence de précipitation (Lamaison, 2006). Ce type de retombées atmosphériques fait intervenir des processus physico-chimiques complexes qui dépendent des facteurs extérieurs regroupant les conditions météorologiques et la nature des milieux récepteurs. Ces processus dépendent aussi

de la nature des particules, de leur vitesse de chute, du type de la source émettrice et de la composition des particules. Ce type de dépôt est ainsi influencé par la granulométrie des particules ; les grosses particules de diamètre supérieur à 2 μm sont déposées par gravitation, et les plus petites ayant un diamètre inférieur à 0.1 μm migrent grâce à leur agitation thermique et elles sont éliminées par le mouvement Brownien (Azimi, 2004).

I.1.3.2.2. Le dépôt humide

C'est la déposition des particules par précipitation sous forme de pluie, brouillard ou neige avec deux processus différents : le « wash-out » et le « rain-out ». Le « wash-out » est l'interception des particules par des gouttelettes de pluie alors que le « rain-out » correspond à la condensation de vapeur d'eau sur les particules. Les gouttelettes formées par ce processus sont ainsi éliminées par précipitation (Lamaison, 2006).

I.1.4. Sources des particules

Les sources émettrices d'aérosols sont soit naturelles soit anthropiques liées à l'activité humaine. Chaque année, 3100Mt d'aérosols naturels et 450Mt d'aérosols anthropiques sont produits avec les meilleures estimations (Thomas, 2010).

I.1.4.1. Sources naturelles

Les sources naturelles de particules sont bien diverses et produisent des types variés d'aérosols formés par des processus mécaniques de dispersion (Azimi, 2004). Les aérosols d'origine naturelle peuvent être principalement classés dans les catégories énoncées ci-dessous.

I.1.4.1.1. Les aérosols terrigènes

Ce sont les particules retrouvées en plus grande quantité dans l'atmosphère. Elles proviennent des surfaces continentales et sont soulevées vers l'atmosphère sous l'action du vent. Les principaux composants de ce type d'aérosols sont l'argile, le quartz et la calcite (Thomas, 2010).

I.1.4.1.2. Les aérosols océaniques

Les gouttelettes fines formées au creux des vagues restent en suspension dans l'air et donnent naissance à des aérosols solides en s'évaporant. Les aérosols d'origine marine peuvent aussi être formés par l'éclatement des bulles résultant de l'entraînement de l'air lors du déferlement des vagues. Les embruns marins sont essentiellement composés de NaCl. Leur composition chimique exacte est relativement locale puisqu'elle dépend de la composition de l'eau de l'océan dans la zone émettrice (Azimi, 2004).

I.1.4.1.3. Les aérosols volcaniques

Le volcanisme est une notion regroupant l'ensemble des phénomènes physico-chimiques responsables du transfert de la matière de la terre vers le sol par l'activité de volcans aériens ou marins (Azimi, 2004). Ces aérosols sont principalement constitués de dioxyde de soufre (Thomas, 2010).

Néanmoins, il existe d'autres phénomènes physiques naturels responsables de la diffusion des particules dans l'atmosphère comme les feux de forêts, de biomasse ou de cultures et aussi les sources thermales (Azimi, 2004).

I.1.4.2. Sources anthropiques

La pollution particulaire est devenue de plus en plus préoccupante à cause de l'activité humaine qui a produit beaucoup de sources émettrices de poussières. Il s'agit essentiellement des émissions industrielles, automobiles et domestiques. Les particules libérées par des sources anthropiques sont généralement carbonées et fines (Miet, 2008). On peut citer les exemples cités ci-dessous.

I.1.4.2.1. Agriculture

L'utilisation des pesticides, engrais et labours peut produire une pollution particulaire.

I.1.4.2.2. Industrie

Plusieurs activités industrielles sont responsables de ce type de pollution telles que : l'industrie chimique, l'industrie agro-alimentaire, le traitement des déchets et l'utilisation des peintures et solvants.

I.1.4.2.3. Transformation d'énergie

La production d'électricité et le raffinage du pétrole sont des procédés industriels émetteurs de particules atmosphériques (Lamaison, 2006).

I.1.4.2.4. Combustion

Les combustions, les feux de bois ou encore les fumées de cigarettes sont des phénomènes émetteurs de particules (Tombette, 2007).

I.1.4.2.5. Transport

Le transport est une source émettrice de particules de façon directe ou indirecte. Les émissions liées au trafic présentent plus de 50% du total des émissions des PM₁₀ dans les pays industrialisés (80% à Londres, 66.5% à Athènes et 82% en Malaisie). Ce problème est plus sérieux dans les pays développés que dans les pays en voie de développement (Han et al, 2006).

Le trafic routier aggrave la pollution particulaire comme suit :

- ✓ Les véhicules automobiles sont dans leur quasi-totalité équipés de moteurs thermiques alimentés avec des carburants liquides « essence ou diesel » issus de la transformation du pétrole. La combustion de ces hydrocarbures génère un certain nombre de composants des particules ; ce sont essentiellement les particules de suie, le carbone organique, les produits de transformation des NO_x et du SO₂, Pb, Mn, Cu, Cr, Ni, Mg, As, Cd, Co...etc.
- ✓ La poussière déposée à la surface du sol et dont les sources d'émission sont bien diverses peut être remise en suspension par le mouvement des véhicules.
- ✓ L'usure des pneumatiques et des garnitures de freins génère des particules contenant divers composés métalliques ainsi que des fragments de caoutchouc lors des décélérations et des accélérations. Cela est dû à la friction entre les pneus et la surface du sol. Environ 10% de cette matière caoutchoutée est émise dans l'air sous forme de matière particulaire (Barlow et al., 2007).

I.1.5. Effets de la pollution particulaire sur la santé humaine et l'environnement

Les particules fines ont toujours été présentes dans l'air suite à la resuspension de matières végétales ou animales décomposées, aux incendies de forêts ou bien à l'activité volcanique. Cependant, l'activité humaine est devenue de nos jours une source de grandes quantités de particules dans l'air impactant la santé, les écosystèmes planétaires et le système climatique (Péré, 2010).

I.1.5.1. Effets sur la santé humaine

Lorsqu'on respire l'air pollué de la ville, les particules peuvent facilement pénétrer dans nos poumons provoquant des maladies au niveau du système respiratoire (Hare et al, 2002). La toxicité de ces particules dépend de leur composition chimique et leur taille. Ce dernier facteur est très important dans le processus d'inhalation qui est la voie majoritaire d'introduction des particules dans l'organisme. Plus les particules sont fines plus leur pénétration dans le système respiratoire est profonde ; les effets sanitaires des différents types de particules sont les suivants (Miet, 2008) :

- ✓ Les particules les plus grosses (diamètre > 10 µm) sont filtrées par le système ciliaire du nez et ne parviennent pas à pénétrer dans le système respiratoire. Elles peuvent toutefois être absorbées par voie digestive et avoir des effets extra-pulmonaires.

- ✓ Entre 2 et 10 μm , les particules sont piégées efficacement en amont des poumons. Elles peuvent se déposer au niveau de l'arbre respiratoire trachéo-bronchique (Fig. 1). Elles ont un effet localisé sur les voies respiratoires supérieures (larynx, trachée, bronches...) et sont généralement évacuées par des mécanismes naturels comme la déglutition ou la toux.
- ✓ Les particules les plus fines, de diamètre inférieur à 2 μm , peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et provoquer une irritation des parois de ces dernières. De plus, les particules peuvent transporter des composés toxiques qui pourront éventuellement passer la barrière sanguine.

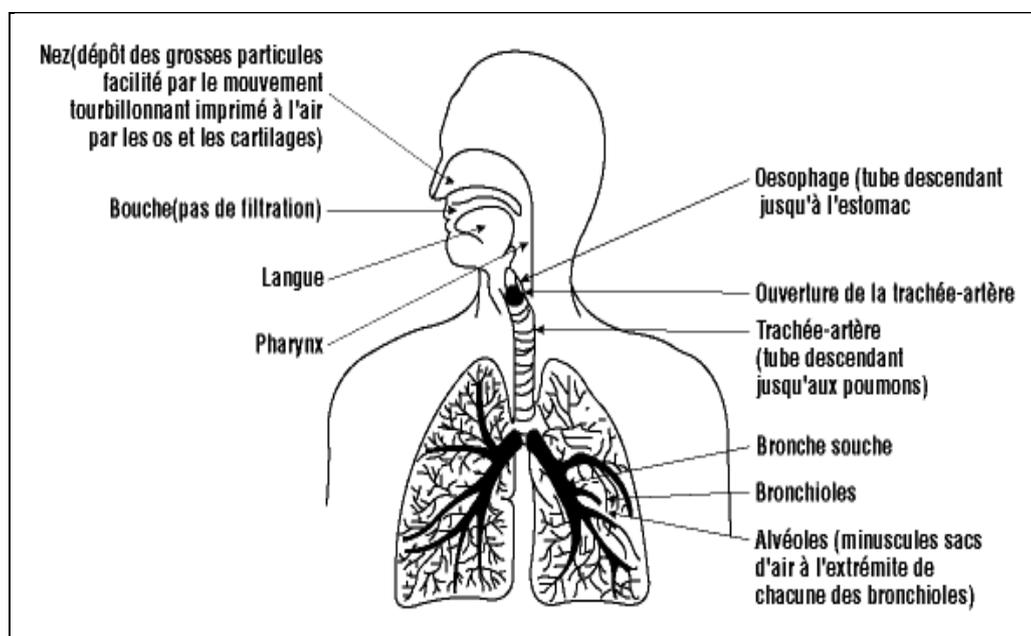


Figure 1. Schéma de l'appareil respiratoire (Miet, 2008)

Après le fameux épisode du smog londonien qui a coûté la vie à environ 4000 personnes après quatre jours de pollution acido-particulaire, des études sur l'impact sanitaire des particules ont été effectuées et ont mis en évidence le lien entre les épisodes de pollution particulaire et les effets sur la santé humaine. Une exposition à des niveaux élevés de pollution particulaire a été associée à une augmentation de la mortalité cardio-pulmonaire, à une augmentation des hospitalisations pour des maladies respiratoires et à un déclin de la fonction pulmonaire. Pour ce qui concerne les effets à long terme, des études épidémiologiques ont mis en évidence une relation entre l'exposition chronique à de fines particules et des déficits de la fonction pulmonaire, des risques accrus de maladies respiratoires chroniques et une augmentation de la mortalité (Lamaison, 2006).

I.1.5.2. Effets sur l'environnement

Outre leurs effets sur la santé humaine, les aérosols ont des effets néfastes sur la nature et participent à la dégradation de l'environnement :

- ✓ Les particules en suspension dans l'air qui diffuse la lumière sont responsables du phénomène de la diminution de visibilité dans les grandes villes (Guilloteau, 2007).
- ✓ Les dépôts acides des aérosols sulfatés peuvent ralentir la croissance des végétaux en acidifiant le sol ; ils peuvent aussi acidifier les cours d'eau et nuire à l'écosystème aquatique. Ces dépôts peuvent même altérer les immeubles et les bâtiments (Péré, 2010).
- ✓ Les aérosols absorbent ou réfléchissent les radiations solaires et contribuent au réchauffement ou au refroidissement du climat. Leur effet global est probablement un effet de refroidissement.
- ✓ En jouant le rôle de noyaux de condensation, les particules favorisent la formation des nuages et modifient ainsi les conditions d'irradiation lumineuse (Miet, 2008).

I.1.6. L'influence des données météorologiques

Les facteurs météorologiques (vitesse et direction du vent, température, pression, humidité relative, précipitations) influencent directement le transfert et la dilution des polluants dans l'atmosphère (Hoenner, 2006). Comprendre la météorologie de la pollution de l'air et son influence dans la dispersion des polluants est donc un point essentiel dans les activités de contrôle de la qualité d'air (APTI, 2005).

I.1.6.1. Le vent

Le vent est un facteur essentiel influençant la dispersion des particules. Il intervient par sa direction pour déterminer les zones affectées par la pollution et par sa vitesse pour diluer les polluants. La dispersion des polluants est donc proportionnelle avec la vitesse et la turbulence du vent (Ruff et al, 2003).

I.1.6.2. La température

La température joue un rôle dans la stabilité de l'atmosphère et influence la dispersion verticale de la pollution (Hoenner, 2006). Elle agit également sur la chimie des polluants ; les basses températures défavorisent la volatilité de certains polluants gazeux qui permettent la formation des particules secondaires tandis que la chaleur estivale est favorable à la formation de ce type de polluants (Ruff et al, 2003).

I.1.6.3. La stabilité de l'atmosphère

Les déplacements d'air sont guidés par des lois thermodynamiques. Si la masse d'air soulevée est plus froide que le milieu environnant, elle sera plus dense et donc redescendra à son niveau de départ (atmosphère stable). Si la masse d'air soulevée est plus chaude que le milieu environnant, elle sera plus légère et subira donc une élévation (atmosphère instable) (Diaf et al,2003). L'instabilité de l'atmosphère favorise les mouvements ascendants et donc la dispersion des polluants vers le haut alors que la stabilité de l'atmosphère favorise leur accumulation (Ruff, 2003).

I.1.6.4.La pression atmosphérique

Les situations anticycloniques (hautes pressions) caractérisent généralement une grande stabilité de l'atmosphère et entraînent des épisodes de pollution. En revanche, les situations dépressionnaires (basses pressions) correspondent à de bonnes conditions de dispersion (Ruff, 2003).

I.1.6.5. L'humidité relative

C'est la vapeur d'eau qui se trouve dans une particule d'air par rapport à la vapeur d'eau saturante (la quantité d'eau que peut contenir cette particule d'air). L'humidité est présente en permanence dans l'atmosphère et même au niveau du Sahara pour la raison suivante : les rayons solaires réchauffent la surface de la terre et provoquent l'évaporation de l'eau des océans ou de certaines réserves d'eau dans le Sahara. A l'inverse, l'humidité peut être absorbée ; c'est le processus hygroscopique. L'humidité influence la transformation des polluants primaires émis, de l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui se forme à partir du dioxyde de soufre (SO_2), et de l'acide nitrique (HNO_3) qui se forme à partir des oxydes d'azote (NO_x).

I.1.6.6. Précipitations

Les précipitations sont généralement associées à une atmosphère instable, qui permet également une bonne dispersion de la pollution atmosphérique. Par ailleurs, elles entraînent au sol, par lessivage, les polluants les plus lourds. Elles peuvent parfois accélérer la dissolution de certains polluants, mais globalement les concentrations en polluants dans l'atmosphère diminuent nettement par temps de pluie notamment pour les poussières et les éléments solubles tel que le dioxyde de soufre (SO_2).

I.2. Les éléments en traces métalliques dans l'air ambiant

Les éléments en trace métalliques sont des éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, présents dans l'environnement avec de faibles concentrations en

comparaison des éléments dits majeurs, présents dans l'environnement avec des teneurs supérieures à 1%. Ils sont aussi “ la trace ” du passé géologique et de l'activité de l'homme. On les appelle aussi « métaux lourds » ; ce terme regroupe tous les métaux ayant une masse volumique supérieure à 5g/cm³. 59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds, 13 éléments entre eux sont classés polluants prioritaires, ce sont : antimoine, arsenic, béryllium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, sélénium, argent, thallium et zinc (Amirouche, 2011). Cette appellation est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement “ lourds ” (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple) (Miquel, 2010). Les métaux lourds sont des contaminants environnementaux persistants car ils ne peuvent pas être dégradés ou détruits (Duruibe et al, 2007). La pollution de l'air par ces éléments est un sujet qui préoccupe les chercheurs dans le monde entier en raison de la nocivité de leurs effets sur l'environnement et la santé humaine et la diversité de leurs sources qui peuvent être naturelles ou anthropiques.

I.2.1. Sources et utilisations des éléments traces

Les éléments traces sont présents dans les roches sous forme de minerais, l'érosion éolienne permet leur diffusion dans l'atmosphère. Ces éléments peuvent aussi être diffusés dans l'air ambiant par éruption volcanique ; on estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1.400 tonnes de cadmium, 18.800 à 27.000 tonnes de cuivre, 3.200 à 4.200 tonnes de plomb, et 1.000 tonnes de mercure dans l'atmosphère (Miquel, 2010). Selon des études récentes, les embruns marins et les feux de biomasses sont aussi responsables des émissions atmosphériques de certains éléments traces tels que : le cadmium, le cuivre et le plomb (ASPA, 2001).

En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgiques et électroniques). En conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement. Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration (Aranguren, 2008). On note aussi la circulation des

véhicules qui s'est avérée être l'une des principales sources émettrices d'un grand nombre de métaux lourds (Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Mo...) (Azimi, 2004).

Les principales sources de certains éléments traces sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1. Les principales sources de certains éléments traces (Burnol et al, 2006)

Eléments	Sources
As	Sous-produit minier, pesticides, déchets chimiques, préservateur de bois
Cd	Extraction et fonderie du plomb et du zinc, décharges industrielles, déchets miniers
Cr	Additif des eaux de refroidissement
Cu	Déchets domestiques et industriels, mine, lixiviation de minéraux
Hg	Déchets industriels, mines, pesticides, charbon
Ni	Sources géologiques naturelles, industrie, mine
Pb	Industrie, mines, plomberie, charbon, essence
Se	Sources géologiques naturelles, charbon

1.2.2. Effets sanitaires des éléments traces

L'exposition permanente et à petites doses de l'être humain à des métaux lourds est liée à certaines maladies neurologiques, cardio-vasculaires et auto-immunes. Ces éléments s'accumulent dans différents organes du corps humain et provoquent de nombreux problèmes (Huss, 2011).

La directive européenne 99/45/CE a défini dans son article 2 les catégories de danger des substances. Ci-dessous nous reprenons celles s'appliquant à la toxicité des métaux lourds (Sirven, 2006) :

- Irritantes: si, n'étant pas corrosives, par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau ou les muqueuses, elles peuvent provoquer une réaction inflammatoire.
- Nocives: si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent entraîner la mort ou nuire à la santé de manière aiguë ou chronique.
- Mutagènes: si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent entraîner des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.
- Cancérogènes: si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent induire le cancer ou en augmenter la fréquence.

1^{ère} Partie : Revue de la littérature

- Toxiques pour la reproduction: si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture (substances tératogènes) ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductives mâles ou femelles.
- Très toxiques: si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en très petites quantités, elles entraînent la mort ou nuisent à la santé de manière aiguë ou chronique.

Le tableau 2 présente les effets sanitaires liés à l'exposition à certains éléments traces :

Tableau 2. Les effets sanitaires liés à l'exposition à certains éléments traces (Martin et Griswold, 2009)

Eléments	Effets sanitaires
As	<ul style="list-style-type: none">✓ L'exposition à de faibles doses peut causer des nausées et des vomissements, une diminution de la production de globules blancs et rouges et une anomalie du rythme cardiaque.✓ L'exposition prolongée peut provoquer un assombrissement de la peau et l'apparition de petits "grains" ou «verruques» sur les paumes, les semelles, et le torse.✓ L'exposition à une forte dose d'arsenic peut éventuellement être mortelle
Cd	<ul style="list-style-type: none">✓ Le cadmium et ses composés sont cancérigènes. Les fumeurs sont significativement plus exposés au cadmium que les non-fumeurs.✓ L'exposition prolongée au cadmium conduit à son accumulation dans les reins et les poumons et provoquent des maladies graves.
Pb	<ul style="list-style-type: none">✓ Le plomb peut affecter tous les organes et systèmes dans le corps. Une exposition à long terme peut entraîner chez les adultes une baisse des performances dans certains tests qui mesurent le fonctionnement du système nerveux, une faiblesse dans les doigts, les poignets, les chevilles et l'anémie.✓ L'exposition à une forte dose de plomb peut causer des maladies graves au niveau du cerveau et des reins qui peuvent être mortelle. Chez la femme enceinte, ça peut aussi provoquer des fausses couches.
Hg	<ul style="list-style-type: none">✓ Le système nerveux est très sensible à toutes les formes de mercure. L'exposition à une forte dose de mercure peut causer des maladies graves au niveau du cerveau, et peut entraîner de l'irritabilité, des tremblements et des problèmes de mémoire.✓ L'exposition à court terme aux vapeurs de mercure peut provoquer des nausées, des vomissements, une diarrhée, des éruptions cutanées et l'irritation des yeux.
Se	<ul style="list-style-type: none">✓ L'exposition à une forte dose de sélénium par respiration peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, des spasmes bronchiques et la toux.

Chapitre II. Composition chimique des poussières fines en milieu urbain

Au cours du temps, les particules voient leur composition chimique évoluer en fonction de leurs sources et des transformations chimiques qu'elles subissent (Lamaison, 2007). Cette composition est souvent mal déterminée expérimentalement ; la quantité de la matière non définie peut varier de 20 à 46% (Tombette, 2007). Les principaux constituants des particules sont des ions sulfates, nitrates, ammonium, chlorures, du carbone élémentaire et organique, de la matière terrigène, des éléments traces, des matériaux biologiques et également de l'eau (Lamaison, 2007).

La composition chimique des aérosols est influencée par les facteurs suivants : les sources émettrices des aérosols, leur taille et la nature des composants.

II.1. Influence des sources émettrices

De manière générale, la composition chimique des aérosols dépend de leurs sources émettrices :

- ✓ Les particules émises par des sources anthropiques sont formés d'éléments comme les sulfates, les nitrates, des métaux lourds tels Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, V et Zn et des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.
- ✓ Les particules issues de l'érosion éolienne de roches constituent la fraction grossière. Elles contiennent principalement de la matière insoluble comportant essentiellement Al, Fe, Si de même que Ca, K et Mg, des carbonates
- ✓ Les particules issues du pétilllement marin sont principalement constituées d'halite avec des quantités variables de CO₃, SO₄, K, Mg et Ca (Azimi, 2004).

II.2. Influence de la granulométrie des aérosols

La contribution des composants dans les différentes classes granulométriques des aérosols est très variable. Les minéraux et le sel de mer contribuent davantage à la fraction grossière alors que les sels d'ammonium, la matière organique, le carbone élémentaire et les nitrates contribuent plus à la fraction fine (AFSSET, 2009). Le tableau 3 regroupe les caractéristiques des différentes classes de particules.

Tableau 3. Différentes classes de particules et leurs caractéristiques (Goulaouic, 2009)

Dénomination	Origine	Type de formation	Composition
Grosses particules(PM ₁₀)	Naturelle et anthropique	-Erosion minérale -Usure de la chaussée, des pneus et des garnitures de freins	-Matériaux terrigènes (oxydes d'aluminium, silice) -Carbone organique -Carbone élémentaire -Sulfates, nitrates et ammonium -Embruns (HCl)
Particules fines(PM _{2,5})	Anthropique essentiellement	-Déchets de combustion -Condensation -Nucléation	-Matériaux terrigènes -Carbone organique -Sulfates, nitrates et ammonium -HAP -Métaux lourds (Pb, Zn, Cd).
Particules ultrafines(PM _{1,0})	Anthropique essentiellement	-Déchets de combustion	-Carbone élémentaire -HAP -Métaux lourds (Pb, Zn, Cd)

II.3. Influence de la nature des composants

Selon leur nature, on distingue deux groupes de composants chimiques des matières particulaires (Tombette, 2007) qui sont décrits ci-dessous.

II.3.1. Composants minéraux

Les composants issus de l'érosion des roches ou de sable sont : le silicium, l'aluminium, le calcium, le fer, le potassium, le manganèse, le titane et le strontium souvent sous forme d'oxydes. Les composants de source marine sont : les chlorures, le sodium, le potassium, le brome, les nitrates, les sulfates et l'aluminium. Certaines activités humaines conduisent également à l'émission des particules minérales composées des oxydes de calcium, de silicium et d'aluminium (Miet, 2008).

II.3.2. Composants carbonés

C'est l'ensemble des espèces contenant une forte proportion de carbone dans leur composition chimique. Elles sont essentiellement issues des processus de combustion. On distingue deux fractions dans la matière carbonée : le carbone élémentaire et le carbone organique (Miet, 2008) .

II.3.2.1. Carbone élémentaire (EC)

Il est émis directement par les véhicules et possède une structure semblable à celle du graphite impur (Miet, 2008).

II.3.2.2. Carbone organique (OC)

C'est la fraction qui regroupe tous les composés organiques fonctionnalisés. Il peut être de nature primaire ou secondaire (Miet, 2008).

Chapitre III. Techniques de prélèvement et de mesure des poussières fines

L'étude des aérosols commence toujours par l'étape d'échantillonnage afin de mesurer les teneurs atmosphériques des particules. Les mesures effectuées peuvent être des mesures de masse ou de distribution dimensionnelle des particules.

III.1. Mesure en masse

Pour la mesure des particules en masse, deux principales méthodes de prélèvement sont utilisées.

III.1.1. Echantillonnage par filtration

C'est la séparation des particules de l'air qu'on fait passer à travers un média filtrant (Duquenne et Greff-Mirguet, 2005). C'est une méthode qui a été développée dans le but de mesurer la concentration massique des particules et de déterminer leur composition chimique. L'échantillonneur est généralement composé d'une tête de prélèvement (par exemple un cyclone) qui permet de sélectionner une ou plusieurs granulométries, d'un porte-filtre renfermant le média filtrant (filtre), d'un dispositif de mesure du débit et d'un système de pompage (Blanchard et al, 2004).

Le choix des filtres doit suivre un certain nombre de critères dont notamment : le matériau du filtre (filtre en téflon, en quartz, en cellulose, etc), la porosité, la stabilité chimique, l'aptitude à la manipulation et au transport, la facilitation des analyses chimiques et/ou biologiques ultérieures et la structure. Deux types de structures sont utilisés : les structures fibreuses (Fig. 2.a) et les structures en film (Fig.2.b).

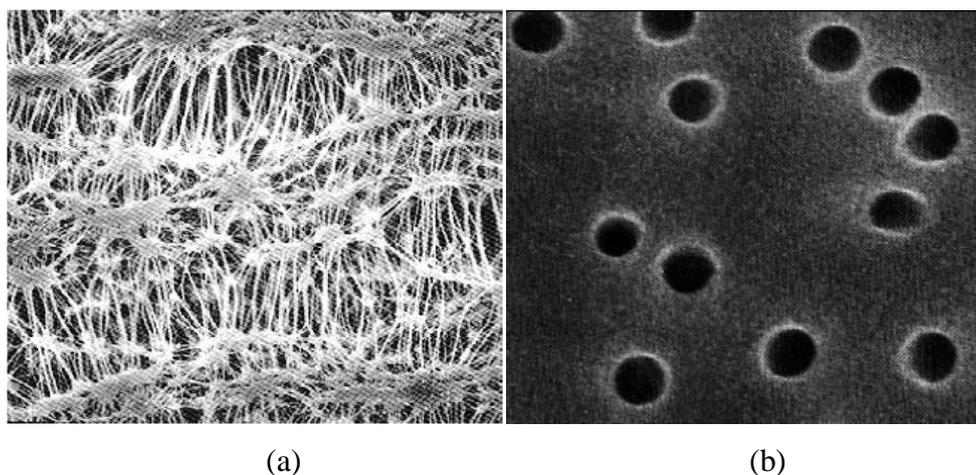


Figure 2. Photographies en MEB de deux types de filtres (Goulaouic, 2009)

Le problème lié à l'utilisation des filtres est que certaines espèces gazeuses peuvent être piégées et d'autres peuvent être volatilisées. Des artefacts d'échantillonnage positifs et négatifs sont donc observés (Blanchard et al, 2004).

III.1.2. Echantillonnage par impaction

Le principe de cette méthode est simple. L'air aspiré passe à travers une série de grilles et les particules viennent s'impacter sur une surface cible placée sur le trajet du flux d'air (Duquenne et Greff-Mirguet, 2005). L'appareil utilisé est un impacteur en cascade dont le principe repose sur une succession d'étages d'impaction définis chacun par un diamètre de tuyère entraînant la séparation granulométrique des particules. Perpendiculairement aux tuyères, à chaque étage, se trouve une surface plane sur laquelle les particules qui possèdent une inertie suffisante pour se dégager du flux d'air, vont s'impacter. Les autres, plus fines sont entraînées par le filet d'air qui contourne l'obstacle et parviennent jusqu'à l'étage suivant (Goulaouic, 2009).

III.2. Distribution dimensionnelle

Pour mesurer la distribution dimensionnelle des aérosols, on utilise plusieurs méthodes qui font appel aux différentes propriétés des aérosols (optique, électrique et aérodynamique, etc.) (Blanchard et al, 2004).

III.2.1. Méthode optique

Les méthodes optiques font appel aux lois de diffusion de la lumière par les particules. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un volume de gaz contenant des particules en suspension, il subit une absorption et une diffusion. La quantité de lumière absorbée ou diffusée va être fonction de la concentration en particules. Les interactions particules/lumières dépendent de plusieurs paramètres, ce qui rend la quantification des aérosols par techniques optiques un peu difficile.

Différentes techniques ont été développées sur des méthodes dans l'axe (la microphotographie, l'ombroscopie, l'holographie, mais surtout l'extinction, la diffraction et la rétrodiffusion) et des méthodes hors axes (compteurs optiques et vélocimètres Doppler). Nous nous intéresserons particulièrement aux compteurs optiques qui sont le plus couramment utilisés ainsi qu'aux nouvelles techniques de mesure à long trajet optique de type LIDAR (Blanchard et al, 2004).

III.2.2. Méthode électrique

La charge électrostatique des particules est une des propriétés importantes des aérosols. La plupart des particules portent des charges électriques, qu'elles soient produites naturellement ou artificiellement. Si ces particules sont soumises à l'influence d'un champ électrique, la force exercée sur elles peut devenir prépondérante. Si l'on considère que les forces de gravité et l'inertie des particules ainsi que les phénomènes de diffusion brownienne sont négligeables, le mouvement des particules est alors déterminé par la vitesse du fluide porteur, et la vitesse limite de dérive due au champ électrique.

Généralement, les méthodes fondées sur les propriétés électriques des aérosols peuvent être caractérisées par quatre étapes successives :

- le marquage des particules, qui consiste à fixer sur les particules une ou plusieurs charges électriques, de façon à leur conférer une mobilité électrique qui deviendra le paramètre à déterminer. L'utilisation d'une source radioactive est généralement requise pour cette opération,
- la séparation et la sélection des particules, reposant sur leur propriété de mobilité électrique, la détection des particules.
- l'inversion des données, permettant de déterminer la répartition granulométrique à partir de la distribution basée sur la propriété étudiée (Blanchard et al, 2004).

Chapitre IV. Techniques de digestion des échantillons d'aérosols

IV.1. Principe

L'analyse des échantillons s'effectue généralement dans des solutions aqueuses et cela nécessite une étape de mise en solution des échantillons solides (Skoog et al, 2013). Les techniques de digestion par voie humide impliquent la dégradation des matrices chimiques de l'échantillon faisant intervenir des acides et des agents oxydants (Twyman et al, 2005). Selon le type de l'échantillon, la procédure de mise en solution comprend plusieurs étapes. Ici, la terminologie est précise ; le terme « minéralisation » concerne les échantillons avec une matrice totalement organique par exemple : (tissus animaux et végétaux, échantillons alimentaires, etc.). En utilisant divers réactifs, la matière organique se décompose en dioxyde de carbone, oxyde d'azote et de l'eau, libérant ainsi les éléments associés à la matière organique. Après une procédure de minéralisation, le résidu de l'échantillon doit être essentiellement minéral. Il sera soumis à une étape de « dissolution » finale de la même manière qu'un échantillon avec une composition initiale totalement inorganique. Pour des échantillons plus complexes d'une composition mixte (organique+inorganique) tels que les sols, les boues, les plantes et aussi les échantillons d'aérosols, les réactifs chimiques et les moyens physiques utilisés pour la mise en solution de ce type d'échantillons doivent assurer simultanément les deux rôles : minéralisation et dissolution (Hoenig, 2001).

IV.2. Réactifs et leurs combinaisons utilisés pour la mise en solution des échantillons

En fonction de la matrice de l'échantillon et des éléments à intérêt, un grand nombre de différentes combinaisons d'acides minéraux et d'agents oxydants sont utilisées pour réaliser la mise en solution des échantillons environnementaux solides (Celo et al, 2010). La majorité des procédures humides de digestion nécessite l'utilisation de six réactifs : l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique et le peroxyde d'hydrogène qui contribuent essentiellement à la destruction de la matière organique. L'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique plutôt assurent la dissolution des composés inorganiques. Il est utile de connaître l'action de chaque réactif dans les procédures de digestion avant de discuter leurs mélanges utilisables (Hoenig, 2001).

IV.2.1. Réactifs

L'acide nitrique

C'est un oxydant puissant, capable de dissoudre tous les métaux usuels à l'exception de Al et Cr qui sont passivés par ce réactif suite à la formation d'un oxyde superficiel. Il est utilisé seul

ou en combinaison avec d'autres acides et agents oxydants tels que l'eau oxygénée pour décomposer la matière organique (Skoog et al, 2014). L'acide nitrique agit facilement à la fois sur les cycles aromatiques aliphatiques et sur la matière organique, donnant lieu à une oxydation, estérification et une réaction de nitration conduisant à des acides carboxyliques simples. C'est un réactif d'une importance considérable dans la destruction des matériaux environnementaux (Hoeing, 2001).

L'acide perchlorique

C'est un oxydant puissant qui déshydrate et oxyde les échantillons organiques très efficacement et qui attaque de nombreux alliages du fer et des aciers inoxydables résistants aux autres acides minéraux. Les soins sont requis lors de l'utilisation de ce réactif explosif en contact avec certains composés organiques et minéraux facilement oxydés (Skoog et al, 2014; Twyman, 2005).

L'acide sulfurique

C'est un très bon solvant pour beaucoup de produits organiques et minéraux avec un point d'ébullition très élevé (339°C) qui permet une minéralisation rapide. Cependant, il est nécessaire de contrôler la température si on travaille dans des bombes en téflon qui supportent au maximum 280-300°C, température d'ébullition de l'acide sulfurique (Sinquin et al, 1992).

Le peroxyde d'hydrogène

C'est un oxydant fort. Les mélanges d'acides avec le peroxyde d'hydrogène sont particulièrement efficaces pour l'oxydation de la matière organique (Hoeing, 2001). L'ajout de l'eau oxygénée permet de solubiliser la phase oxydable des métaux (sulfures et matière organique) (Grotti et al, 2002).

L'acide chlorhydrique

C'est un excellent solvant pour de nombreux oxydes de métaux, ainsi que les métaux qui sont plus facilement oxydables que l'hydrogène. En outre, il est souvent meilleur solvant pour les oxydes que les acides oxydants (Twyman, 2005).

L'acide fluorhydrique

C'est un acide faible non oxydant qui réagit avec SiO₂ pour le convertir en une forme soluble dans l'eau. C'est également un agent complexant fort en solution aqueuse qui augmente la solubilité et la stabilité des métaux (Swami et al, 2001). HF est donc ajouté pour rompre la matrice de silice et libérer les constituants minéraux dans la solution (Yang et al, 2002).

IV.2.2. Mélanges

L'utilisation des mélanges d'acides ou l'ajout des réactifs oxydants à un acide minéral permet une digestion rapide des échantillons (Skoog et al, 2014). Les procédures de décomposition totale sont généralement effectuées en présence d'acide fluorhydrique combiné avec d'autres acides. Ces mélanges permettent la dissolution de tous les éléments présents dans l'échantillon à l'exception du silicium qui est volatilisé au cours de l'évaporation. D'autres éléments (comme le bore) peuvent également être partiellement perdus (Honeing, 2001). Ces techniques sont appliquées pour les échantillons géochimiques contenant des silicates comme les aérosols; la décomposition se réalise par chauffage avec HF en combinaison avec HNO₃ ou HClO₄. Les techniques de digestion partielle (lixiviation acide) sont utilisées pour des études environnementales où l'objectif consiste à déterminer la présence de certains éléments n'exigeant pas la dissolution complète ou pour les échantillons de nature organique. L'eau régale (HNO₃, HCl 1:3) est un mélange largement utilisé pour des cas pareils. L'acide nitrique agit en tant qu'agent oxydant, tandis que l'acide chlorhydrique joue un rôle dans la dissociation des complexes (Twyman, 2005). L'addition de H₂O₂ aux acides minéraux augmente souvent leur pouvoir dissolvant et accélère l'oxydation de la matière organique présente dans les échantillons (Skoog et al, 2014).

IV.3. Techniques de chauffage

En plus des mélanges d'acides utilisés, le choix de la technique de chauffage est un paramètre d'importance non négligeable. Différents systèmes de chauffage peuvent être utilisés tels que les bains de sable, les bombes de digestion sous pression, les blocs d'aluminium et la plaque chauffante. (Sastre et al, 2002 ; Querol et al, 2001).

La technique de digestion à micro-ondes a été approuvée comme une technique rapide, effective et précise pour la détermination des éléments métalliques et la digestion des échantillons environnementaux. La digestion assistée par micro-ondes a remplacé la digestion classique sur plaque chauffante qui prend beaucoup de temps (Öztan et Düring, 2012). Le chauffage par micro-ondes est basé sur l'absorption directe de l'énergie par l'échantillon. Par conséquent, les phénomènes thermiques de conduction, de convection et de rayonnement ne jouent plus qu'un rôle secondaire de l'équilibrage de température. Pour cela, le temps des réactions est beaucoup plus court. Le chauffage par micro-ondes a définitivement sa place dans un laboratoire d'analyse. Un des grands avantages est la possibilité d'automatiser une série d'opérations qui s'insère facilement dans une chaîne automatique d'analyse. Le risque

d'explosion dans le cas des expériences en récipients fermés (sous pression) reste l'inconvénient majeur de cette technique de chauffage (Sinquin et al, 1992).

IV.4. Les erreurs liées à l'étape de mise en solution

Des erreurs systématiques peuvent se produire lors de la digestion des échantillons environnementaux. L'influence de ces erreurs sur les résultats de l'analyse est importante si l'analyte est présent en faible quantité dans l'échantillon. Dans le cas de l'étude des éléments métalliques présents dans les matrices environnementales, les principales sources d'erreurs sont souvent difficiles à éviter. Il en résulte des sous-estimations dues principalement à la digestion incomplète des échantillons ou à la perte par volatilisation. Les résultats peuvent aussi être surestimés du fait de la contamination dont les sources sont bien diverses.

IV.4.1. La perte

Pendant la digestion humide, certains composants de l'échantillon peuvent être perdus, conduisant à la sous-estimation des contenus de l'échantillon. Les éléments métalliques peuvent être perdus par adsorption sur les parois des récipients ou par volatilisation. Les éléments volatils sont plus susceptibles d'être perdus en milieu acide qu'en milieu basique. Les métaux avec des états d'oxydation plus élevés ont tendance à former des oxydes et des halogénures volatils tels que : OsO_4 , RuO_4 , Re_2O_7 , GeCl_4 , AsCl_3 , SbCl_3 , CrOCl_2 , SnCl_4 et TiF_4 . Les pertes associées à la réaction des échantillons avec la silice du verre peuvent également avoir lieu (Twyman, 2005). L'acide fluorhydrique réagit avec les silicates et certains éléments métalliques tels que le bore et produit des fluorures volatils. Les éléments Sn, Ge, Sb, As, Hg, Se et Te présents dans des solutions chaudes de HCl se dégagent partiellement ou totalement par volatilisation (Skoog et al, 2014).

IV.4.2. La contamination

La présence de l'espèce dans le solvant à faible concentration peut conduire à une erreur significative surtout lorsque l'analyte est à l'état de trace dans l'échantillon (Skoog et al, 2014). Les contaminants peuvent être introduits dans la solution contenant l'analyte par des sources diverses. Les contaminants aéroportés sous forme de poussière, la corrosion des produits et les résidus de peinture peuvent introduire des éléments comme : Na, K, Ca, Mg et Al dans l'échantillon. Le papier filtre peut aussi contaminer les échantillons avec : Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Ge, Mn et Na (Twyman, 2005).

En fait, aucune méthode de digestion humide n'est idéale et les deux sources d'erreurs, la contamination et la perte se produisent à des mesures plus ou moins élevées. La tache du

1^{ère} Partie : Revue de la littérature

chimiste analyste est de choisir une procédure qui permettra de minimiser les erreurs de perte et de contamination autant que possible. L'utilisation des blancs et des matériaux certifiés est nécessaire pour établir le degré de contamination de l'analyte et la perte du processus de dissolution (Twyman, 2005).

Chapitre V. Techniques et méthodes de dosage des éléments en traces métalliques

Les métaux présents dans les aérosols sont à la fois de très bons traceurs de sources et des éléments toxiques pour l'environnement et la santé humaine. Leur analyse exige des techniques très sensibles parce qu'ils sont présents dans l'air ambiant à des concentrations très faibles (Alleman et Mathe, 2008). Les échantillons de particules peuvent être analysés sous leur forme solide ou sous forme liquide passant par une étape de mise en solution (Robache et al, 2000).

V.1. Techniques de dosage des ETM contenus dans des aérosols à l'état solide

En utilisant des techniques d'analyse non-destructives, on peut éviter l'étape de mise en solution des particules qui est longue, coûteuse et qui présente un risque de contamination. Mais ces techniques ne sont pas encore éprouvées à cause de leurs limites de détection par rapport aux quantités de métaux à mesurer. Il s'agit principalement de la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) et de la spectrométrie d'émission des rayons X par proton (PIXE).

V.1.1. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence est l'absorption d'un rayonnement incident et sa réémission sous la forme d'un rayonnement de plus basse énergie. Un objet est dit « fluorescent » lorsqu'il émet de la lumière visible lorsqu'il est exposé à la lumière. La fluorescence des rayons X est une technique non destructive permettant la détection et l'analyse des éléments chimiques présents dans des échantillons (Murphy et al, 2010). La XRF est une technique qualitative et quantitative adaptée à l'analyse des éléments lourds ($Z > 30$) (Galez, 2011).

À l'échelle atomique, la fluorescence de lumière visible est causée par l'absorption de rayons ultraviolets causant l'éjection d'électrons peu énergétiques sur des couches externes des atomes. Les « trous » laissés par les électrons éjectés sont remplis par d'autres électrons qui descendent des couches encore plus éloignées du noyau. Cette chute s'accompagne de la libération de quantités spécifiques d'énergie que nous percevons comme de la lumière visible d'une couleur donnée (Murphy et al, 2010). De manière générale, on peut affirmer qu'il existe un lien direct entre la concentration d'un élément dans un échantillon et l'intensité de la raie de fluorescence lui correspondant. Il s'agit ensuite de mettre en relation intensités et concentrations par des droites d'étalonnage (Lebasnier, 2003).

Les spectromètres de fluorescence X utilisent des rayons X comme source d'excitation. Le faisceau est dirigé vers l'échantillon qui émet le rayonnement de fluorescence dans un angle

solide uniquement limité par l'absorption. Selon le mode de détection du rayonnement de fluorescence, on distingue deux types de spectromètres de fluorescence X : les spectromètres à dispersion d'énergie et les spectromètres à dispersion de longueur d'onde.

Dans les spectromètres à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray fluorescence : EDXRF), les photons émis par l'échantillon sont « triés » en énergie par un détecteur semi-conducteur refroidi suivi d'un amplificateur et d'un analyseur.

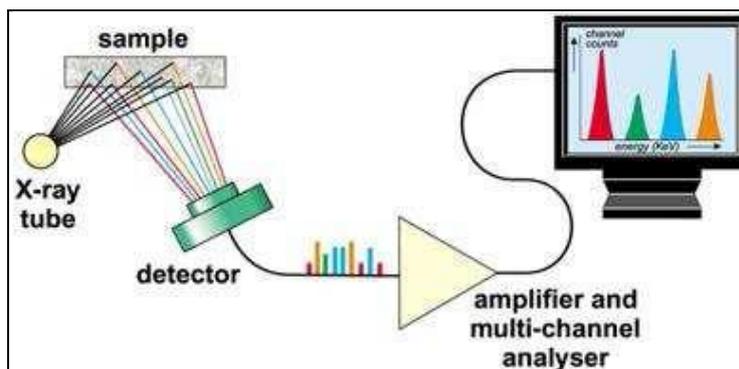


Figure 3. Principe de la EDXRF (Galez, 2011)

Dans les spectromètres à dispersion de longueur d'onde (Wavelength dispersive X-ray fluorescence : WDXRF), on utilise des collimateurs pour définir un faisceau parallèle, un cristal analyseur pour séparer les photons d'énergies différentes par application de la loi de Bragg et un détecteur (compteur proportionnel à gaz ou ensemble cristal scintillateur – tube photomultiplicateur). Ces appareils ont une résolution bien meilleure ; ils permettent de séparer des pics d'émission plus proches que les spectromètres à dispersion d'énergie.

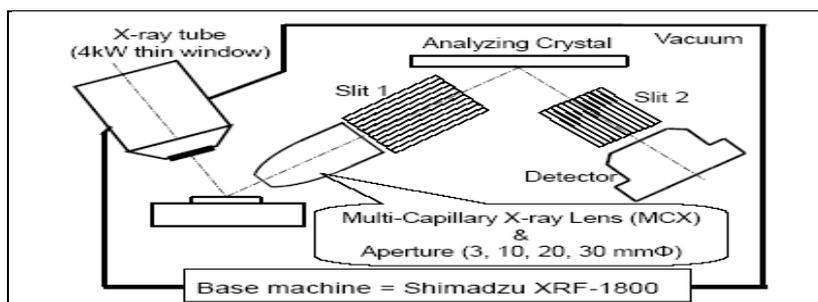


Figure 4. Principe de la WDXRF (Galez, 2011)

V.1.2. La spectrométrie d'émission des rayons X par proton (PIXE)

La technique PIXE (Particle Induced X-ray Emission) est une méthode d'analyse multiélémentaire : lors du passage des particules (protons ou alphas) dans la matière, les atomes excités et/ou ionisés vont émettre des rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Les hauts rendements de production de ces rayons X en font une méthode rapide et très sensible (Métivier, 2011). La figure 5 montre un schéma de principe de l'analyse

PIXE et de la production des raies X. Dans cette configuration, le détecteur (typiquement un détecteur en dispersion d'énergie) est placé vers l'arrière, de façon notamment à le protéger des particules du faisceau qui sont diffusées vers l'avant avec une forte probabilité.

La méthode peut être mise en œuvre avec un microfaisceau d'ions qui, lorsqu'il est balayé point par point sur l'échantillon, permet de réaliser des cartographies 2D de l'ensemble des éléments détectés. Chaque cartographie est construite en sélectionnant tous les événements X correspondant à une raie particulière sur le spectre (Nguyen, 2008).

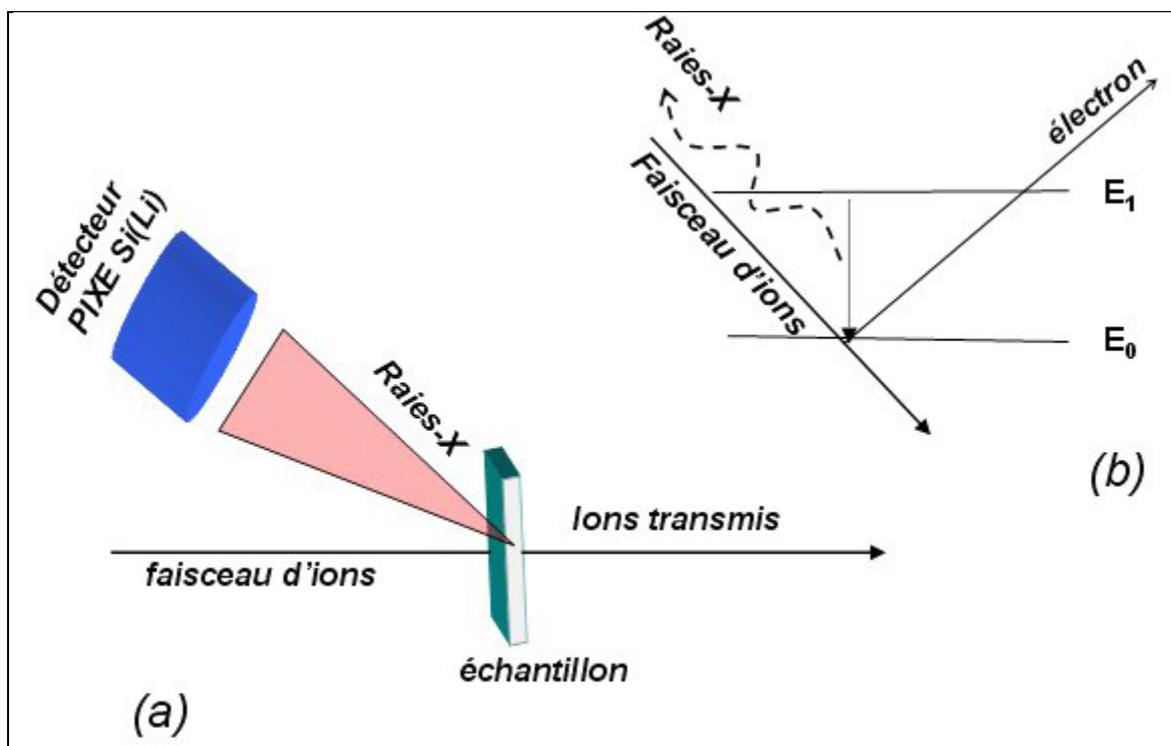


Figure 5. Schéma de principe de l'analyse PIXE (a) et de production des photons X par ionisation de l'atome cible par un ion incident (b)(Nguyen, 2008)

Pour effectuer une analyse quantitative, il est nécessaire d'estimer le nombre de photons théoriques émis par la cible, en tenant compte des paramètres expérimentaux, instrumentaux et physiques, grâce à la méthode des moindres carrés, avec le spectre expérimental. La concentration retenue, d'un élément présent dans l'échantillon, est celle où le spectre théorique se superpose au spectre expérimental. Ainsi la concentration peut être déterminée de manière absolue (Durin, 2007).

V.1.3. Critique de l'analyse directe

L'analyse directe des échantillons sous forme solide présente les avantages de vitesse et de commodité de la procédure et permet d'effectuer des analyses multi élémentaires sans passer par l'étape de mise en solution qui est lente et coûteuse (Wilberforce, 2016). Cependant, devant les difficultés rencontrées par les appareils de l'analyse directe des échantillons solides (effet de matrice important, mauvaise homogénéité des échantillons, etc.), les techniques d'analyse des échantillons sous forme liquide semblent les plus performantes et les mieux adaptées à l'analyse des métaux en traces (Le Cornec et al, 1997).

V.2. Techniques de dosage des ETM contenus dans des aérosols mis en solution

Il existe de très nombreuses méthodes d'analyse des métaux en solution (colorimétriques, polarographiques, chromatographiques, spectroscopiques et spectrométriques). De nos jours, les méthodes spectroscopiques et spectrométriques sont dominantes pour leur rapidité, leur capacité d'analyse multi-élémentaire et leur grande sensibilité (Alleman et Mathe, 2008).

La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE), la spectrométrie d'émission atomique induite par couplage Plasma (ICP-AES), la spectrométrie de masse induite par couplage plasma (ICP-MS) et la spectrométrie de fluorescence atomique (AFS). Les techniques les plus utilisées pour le dosage des ETM sont décrites ci-dessous.

V.2.1. La spectroscopie atomique

V.2.1.1. Généralités sur la spectroscopie atomique

La spectroscopie atomique s'applique à l'analyse quantitative d'environ 70 éléments. Sa sensibilité couvre un domaine qui s'étend de ppm au ppb. Sa rapidité, sa simplicité, sa sélectivité exceptionnellement élevée et le coût modéré de son appareillage constituent autant d'atouts supplémentaires de la méthode.

Le dosage spectroscopique d'espèces atomiques ne peut s'effectuer que dans un milieu gazeux pour que les atomes individuels (ou quelques ions monoatomiques tels que Fe^+ , Mg^+ ou Al^+) soient bien séparés les uns des autres. Il s'ensuit que la première étape de toute spectroscopie atomique est l'atomisation, un processus par lequel l'échantillon est volatilisé et décomposé de manière à obtenir un gaz atomique. L'efficacité et la reproductibilité de l'étape d'atomisation déterminent dans une large mesure la sensibilité, la précision et l'exactitude de la méthode ; en d'autres termes, l'atomisation constitue de loin l'étape la plus critique.

Comme le montre le tableau 4, il existe plusieurs manières d'atomiser les échantillons. La plus communément utilisée est l'atomisation de flamme. Nous considérons aussi les trois

autres méthodes d'atomisation citées dans le tableau 4, à savoir les méthodes d'électrothermique, à plasma à couplage inductif et à plasma à courant continu. Les échantillons atomisés peuvent donner des spectres d'absorption, d'émission ou de fluorescence (Skoog et al, 1997).

Tableau 4. Classification des méthodes spectrales atomiques (Skoog et al, 1997)

Méthode d'atomisation	Température d'atomisation/°C	Base de la méthode	Nom courant et Abréviation de la méthode
Flamme	1700-3150	Absorption Emission Fluorescence	Spectroscopie d'absorption atomique, SAA Spectroscopie d'émission atomique, SEA Spectroscopie de fluorescence atomique, SFA
Electrothermie	1200-3000	Absorption Fluorescence	Spectroscopie d'absorption atomique électrothermique, SAAE Spectroscopie de fluorescence atomique électrothermique, SFAE
Plasma d'argon à couplage inductif	6000-8000	Emission Fluorescence	Spectroscopie à plasma induit par couplage inductif, ICP* Spectroscopie à plasma induit par haute fréquence
Plasma d'argon à courant continu	6000-10000	Emission	Spectroscopie à plasma à courant continu. DCP†
Arc électrique	4000-5000	Emission	Spectroscopie d'émission d'arc
Etincelle électrique	4000	Emission	Spectroscopie d'émission d'étincelle

*N.d.tr.: En anglais: Inductively coupled plasma spectroscopy.

†N.d.tr : En anglais : Direct current plasma spectroscopy.

V.2.1.2. La spectroscopie d'absorption atomique de flamme (SAAF)

La SAAF est actuellement la plus utilisée parmi les techniques de spectroscopie atomique, grâce à sa simplicité, de son efficacité et de son coût relativement peu élevé. Le recours à cette technique a commencé au début des années 1950 et s'est ensuite développé.

V.2.1.2.1. Sources à spectre de raies

Deux types de lampes s'utilisent dans les appareils d'absorption atomique : les lampes à cathode creuse et les lampes à décharge sans électrode.

Lampes à cathode creuse

Ce sont les sources les plus utilisées en spectroscopie d'absorption atomique; elles consistent en une cathode en tungstène et une cathode creuse scellées dans un tube de verre qui contient un gaz inerte, tel que l'argon, à une pression de 1 à 5 torr. La cathode est constituée de la forme métallique de l'analyte ou encore elle sert de support à une couche de ce métal (Fig. 6).

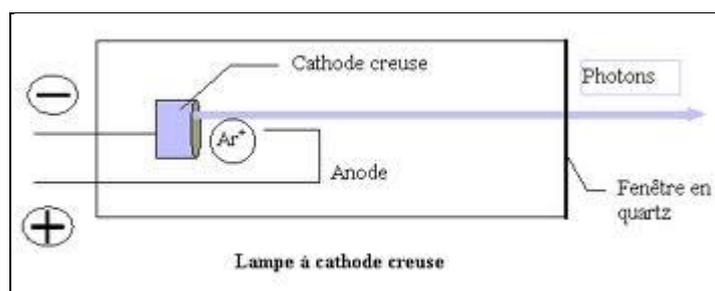


Figure 6. Lampe à cathode creuse (Skoog et al, 1997)

L'application d'un potentiel de 300 V entre les électrodes provoque l'ionisation de l'argon et l'apparition d'un courant de 5 à 10 mA lié au déplacement des cations d'argon vers la cathode et des électrons vers l'anode. Si le potentiel est assez élevé, les cations d'argon frappent la cathode avec une énergie suffisante pour arracher des atomes métalliques et produire ainsi une vapeur atomique ; ce procédé s'appelle "la pulvérisation cathodique". Certains des atomes métalliques arrachés à la cathode passent à l'état excité et émettent leurs longueurs d'onde caractéristiques en revenant à l'état fondamental. Il est utile de rappeler que les atomes qui émettent les raies d'émission dans la lampe sont à une température beaucoup plus basse que les atomes d'analyte dans la flamme. Les raies d'émission de la lampe sont donc moins larges que les pics d'absorption de la flamme.

Les atomes métalliques pulvérisés dans la lampe se déposent sur la surface de la cathode ou sur les parois de la lampe.

On trouve sur le marché des lampes à cathode creuse pour environ 40 éléments. Certaines sont équipées d'une cathode constituée de plusieurs éléments ; de telles lampes produisent des raies spectrales permettant le dosage de plusieurs espèces. L'apparition de la lampe à cathode creuse est considérée comme l'événement le plus important de l'histoire de la spectroscopie d'absorption atomique (Skoog et al, 1997).

Lampes à décharge sans électrode

Les lampes à décharge sans électrode produisent également des spectres de raies atomiques ; leurs intensités de rayonnement sont généralement de 10 à 100 fois plus élevés que celles des lampes à cathode creuse. Ces lampes sont constituées d'un tube en quartz scellé contenant un gaz inerte, tel que l'argon, à une pression de quelques torr, et une petite quantité de l'élément à analyser sous forme métallique (ou sous celle de l'un de ses sels). La lampe ne comporte pas d'électrode, l'énergie étant fournie par un champ électromagnétique intense de fréquence radio ou micro-onde. L'argon s'ionise dans ce champ et les ions produits sont accélérés jusqu'à ce qu'ils aient assez d'énergie pour exciter (par collision) les atomes du métal considéré.

Modulation de la source

Dans une mesure d'absorption atomique, il faut faire la distinction entre le rayonnement émis par la lampe et le rayonnement émis par la flamme. Une grande partie de ce dernier est éliminée par le monochromateur. Il ya donc risque d'interférence.

L'effet de l'émission de la flamme s'élimine en modulant le signal émis par la lampe à cathode creuse de sorte que son intensité varie à une fréquence donnée. Le détecteur reçoit donc simultanément un signal alternatif émanant de la lampe à cathode creuse et un signal continu produit dans la flamme, et il convertit ces signaux en deux courants électriques respectivement alternatif et continu. Un dispositif électronique relativement simple élimine le signal continu produit par la flamme et ne transmet que le signal utile à un amplificateur, couplé à son dispositif d'affichage.

La modulation se réalise le plus souvent en plaçant entre la source et la flamme un hacheur circulaire métallique entraîné par un moteur. Selon la position des secteurs du hacheur, le rayonnement est alternativement transmis ou réfléchi. La rotation du modulateur, qui s'effectue à vitesse constante, fait varier périodiquement (entre zéro et sa valeur maximale) l'intensité du faisceau qui traverse la flamme. Une autre méthode consiste à alimenter la source à l'aide d'une tension alternative (Skoog et al,1997).

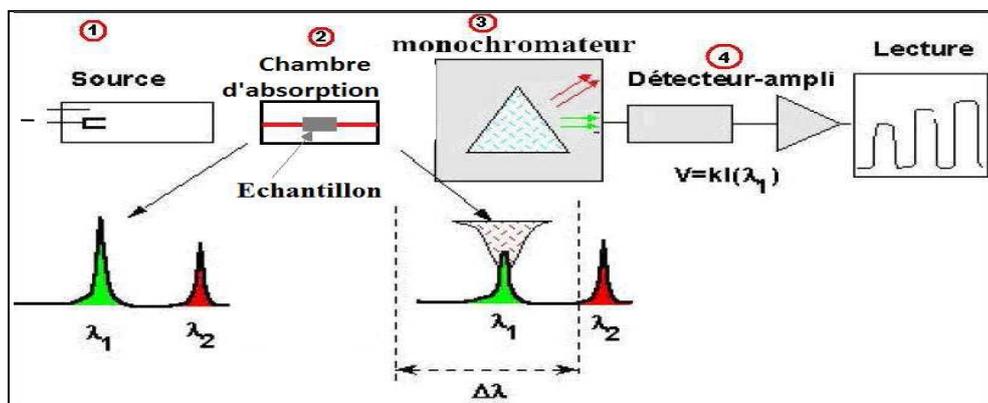


Figure 7. Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique
(Bendada et Boulakradeche, 2011)

V.2.1.2.2. Appareils de spectroscopie d'absorption atomique

Un appareil d'absorption atomique comprend les composantes de base suivantes : une source, un réservoir contenant l'échantillon (dans ce cas, une flamme), un sélecteur de longueur d'onde et un dispositif de détection d'affichage (Fig. 7). De nombreux fabricants proposent des appareils à simple et à double faisceau dont le degré de sophistication et le prix (à partir de quelques milliers de dollars) sont très variables.

Photomètre

Un appareil de spectroscopie d'absorption atomique doit être capable de fournir au moins une bande passante suffisamment étroite pour isoler la raie d'analyse des autres raies susceptibles d'interférer ou de diminuer la sensibilité. Un photomètre simplement équipé d'une lampe à cathode creuse et de filtres suffit pour mesurer la concentration des métaux alcalins qui n'ont qu'un petit nombre de raies de résonance bien espacées dans le visible. On trouve aussi sur le marché un photomètre polyvalent, avec des filtres interférentiels et des lampes facilement interchangeables. Chaque élément nécessite une association particulière filtre-lampe. Cet appareil donne des résultats satisfaisant pour l'analyse de 22 éléments différents.

Spectrophotomètres

La plupart des mesures d'absorption atomique sont effectués à l'aide d'appareils équipés d'un monochromateur à réseau pour l'ultraviolet-visible. Le rayonnement de la lampe à cathode creuse est modulé et dédoublé mécaniquement en deux faisceaux dont l'un traverse la flamme et l'autre la contourne. Un miroir semi-argenté recentre les deux faisceaux sur le même trajet vers le monochromateur et le détecteur. Le signal alternatif résultant de la modulation de la source est ensuite séparé du signal continu émis par la flamme. La valeur de l'absorbance

affichée est obtenue en calculant le logarithme du rapport des composantes du signal alternatif de la référence et de l'échantillon (Skoog et al, 1997).

V.2.1.2.3. Interférences

Dans les méthodes d'absorption atomique, on rencontre deux types d'interférences : Les interférences spectrales qui s'observent lorsque des particules solides résultant de l'atomisation dispersent le rayonnement incident de la source, ou lorsque l'absorption d'une autre espèce est tellement proche de la longueur d'onde d'analyse que les pics d'absorption se superposent et les interférences chimiques qui résultent de divers processus chimiques qui se produisent pendant l'atomisation et qui modifient les propriétés d'absorption de l'analyte.

Interférences spectrales

Les interférences dues à la superposition de raies sont rares parce que les raies d'émission des lampes à cathodes creuses sont extrêmement étroites. Néanmoins, ce type d'interférences peut s'observer si la séparation entre deux raies est inférieure à environ 0,01 nm. C'est ainsi que la raie du vanadium à 308,211 nm interfère dans une analyse qui exploite la raie d'absorption de l'aluminium à 308,215 nm. Cette interférence s'élimine très simplement en choisissant une autre raie de l'aluminium (309,27 nm, par exemple).

Des interférences spectrales résultent également de la présence de produits de combustion soit moléculaires qui ont de larges bandes d'absorption, soit particulières qui dispersent le rayonnement. Ces deux phénomènes diminuent la puissance du faisceau transmis et conduisent à des erreurs analytiques par excès. Lorsque ces produits ne proviennent que du mélange carburant-comburant, les corrections s'obtiennent facilement en opérant avec un blanc aspiré dans la flamme.

Un problème beaucoup plus embarrassant se pose lorsque l'absorption ou la diffusion parasite a son origine dans la matrice même de l'échantillon. Dans ce cas, la puissance P du faisceau transmis est atténuée par ces composantes indésirables, alors que la puissance P_0 du faisceau de référence ne l'est pas ; il en résulte une erreur par excès sur l'absorbance, et donc sur la concentration. Une telle interférence due à l'absorption par la matrice s'observe lors du dosage du baryum dans les mélanges d'alcalino-terreux. La longueur d'onde de la raie du baryum utilisée en absorption atomique se trouve au centre d'une large bande d'absorption moléculaire de CaOH ; il en résulte une interférence du calcium dans le dosage du baryum. Cet effet s'élimine en utilisant comme comburant du protoxyde d'azote au lieu de l'air ; la température plus élevée décompose CaOH et élimine sa bande d'absorption.

L'interférence due à la diffusion exercée par des produits de l'atomisation intervient souvent lorsqu'on aspire dans la flamme des solutions concentrées contenant des éléments tels que le titane, le zirconium et le tungstène qui forment des oxydes stables. Il semble qu'il se forme des particules d'oxyde métallique dont le diamètre est plus grand que la longueur d'onde de la lumière et qui dispersent le faisceau incident.

Les interférences spectrales dues à la matrice ne sont pas fréquentes en atomisation de flamme ; elles peuvent généralement être évitées en modifiant des paramètres analytiques tels que la température et rapport carburant-comburant. D'autre part, si l'origine de l'interférence est connue, on peut ajouter un excès de la substance interférente à l'échantillon et aux étalons, à condition que cet excès soit beaucoup plus grand que sa concentration dans la matrice dont l'interférence propre devient négligeable. La substance ajoutée constitue un véritable tampon spectrochimique.

Interférences chimiques

Les interférences chimiques peuvent être souvent être minimisées par un choix judicieux des conditions opératoires. Les interférants chimiques les plus courants sont les anions qui forment des composés peu volatils avec l'analyte et qui diminuent ainsi sa vitesse d'atomisation, ce qui occasionne des erreurs par défaut. Par exemple, l'absorbance du calcium diminue en présence de quantités croissantes d'ions sulfate ou phosphate, parce qu'ils forment des ions non volatils avec l'ion calcium.

Les interférences dues à la formation d'espèces peu volatiles peuvent souvent être éliminées ou réduites en travaillant à plus haute température. On peut aussi ajouter à l'échantillon des complexants, c'est-à-dire des cations qui réagissent préférentiellement avec l'interférent et empêchent son interaction avec l'analyte. Par exemple, l'addition d'un excès d'ions strontium ou lanthane remplace l'analyte dans le composé non volatil qui se forme avec l'espèce interférente.

Des agents protecteurs réduisent l'interférence en formant avec l'analyte des espèces stables, mais volatiles. Les trois réactifs les plus couramment utilisés sont l'EDTA, l'hydroxy-8-quinoline et l'APDC (sel d'ammonium de l'acide pyrrolidithiocarboxylique). On a montré notamment que l'addition d'EDTA élimine l'interférence du silicate, du phosphate et du sulfate dans le dosage du calcium (Skoog et al,1997).

V.2.1.2.4. Analyse quantitative par spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode sensible qui permet de doser plus de 60 éléments. Elle s'applique bien à des analyses de routine, même si elles sont exécutées par des opérateurs peu expérimentés.

Zones de la flamme pour les mesures quantitatives

Les méthodes quantitatives d'absorption atomique usuellement basées sur des courbes d'étalonnage comparant un graphique de l'absorbance en fonction de la concentration d'étalons ont été préparées de manière à correspondre au mieux aux solutions de l'échantillon. Les analyses ne doivent jamais reposer sur la mesure d'un seul échantillon ni postuler la validité de la loi de Beer. De plus, la production d'un gaz atomique implique un nombre de paramètres incontrôlables suffisamment élevé pour imposer la mesure de l'absorbance de solutions étalons chaque fois que l'on effectue un dosage. On emploie souvent deux étalons dont les absorbances encadrent celle de l'inconnu.

La méthode des additions connues est aussi utilisée pour limiter les différences de composition entre les étalons et les échantillons (Skoog et al, 1997).

Limites de détection et exactitude

Le tableau 5 compare les limites de détection de plusieurs éléments respectivement dosés par absorption atomique de flamme :

Tableau 5. Limites de détection en absorption atomique de flamme (Skoog et al, 2014)

Element	Limite de détection (ppb)	Elément	Limite de détection (ppb)
Ag	3	Mg	0,2
Al	30	Mn	2
Ba	20	Mo	5
Ca	1	Na	0.2
Cd	1	Ni	3
Cr	4	Pb	5
Cu	2	Sn	15
Fe	6	V	25
K	2	Zn	1

V.2.2. Les méthodes plasmiques spectrométriques

Le plasma est un gaz ionisé, composé d'ions, d'électrons et de particules neutres. Les sources plasma permettent de reproduire les conditions d'atomisation avec une précision meilleure que celle que l'on obtient en spectroscopie classique à arc ou à étincelle. Elles fonctionnent à des températures très élevées (7000-15000 K) et fournissent un plus grand nombre de raies que par spectroscopie utilisant une flamme avec des températures comparativement basses. On peut donc obtenir des spectres pour un plus grand nombre d'éléments. Pour cela, la source plasma est bien adaptée à des analyses multi-élémentaires dans de larges domaines de concentrations (Mendham et al, 2006). Le plasma à couplage inductif (ICP) est une source de radiation constituée d'une torche à plasma induit par haute fréquence qui comporte trois tubes coaxiaux en quartz, tous ouverts par le haut. Le flux d'argon transporte l'échantillon sous forme d'un aérosol qui traverse le tube central. L'excitation est assurée par deux ou trois tours d'une bobine d'introduction métallique reliée à un générateur de radiofréquences (~27MHz). Un second flux d'argon, avec un débit à 10 à 15 L.min⁻¹, entretient le plasma; ce flux d'argon secondaire est excité par l'énergie de la radiofréquence. Ce gaz circule dans un serpentin qui assure la stabilité du flux et permet d'isoler thermiquement le tube le plus externe. Le démarrage de la source est assuré par une étincelle issue d'une petite bobine de Tesla, mais le jet de plasma est ensuite auto-entretenu. Le plasma lui-même a la forme caractéristique d'un tore, et l'échantillon est introduit dans la zone centrale relativement froide du tore (Fig. 8).

Les instruments à base de plasma ont été mis en place avec un large développement des deux spectrométries ICP-MS et ICP-AES. Ces deux techniques permettent la détermination multi-élémentaire et rapide des éléments majeurs et traces. Pour cela, ces deux techniques sont largement utilisées dans le domaine de l'analyse environnementale (Lachas et al, 1999). En comparant les deux techniques plasmiques spectrométriques, l'ICP-MS est plus sensible que l'ICP-AES et permet la détermination d'un nombre beaucoup plus important d'éléments traces.

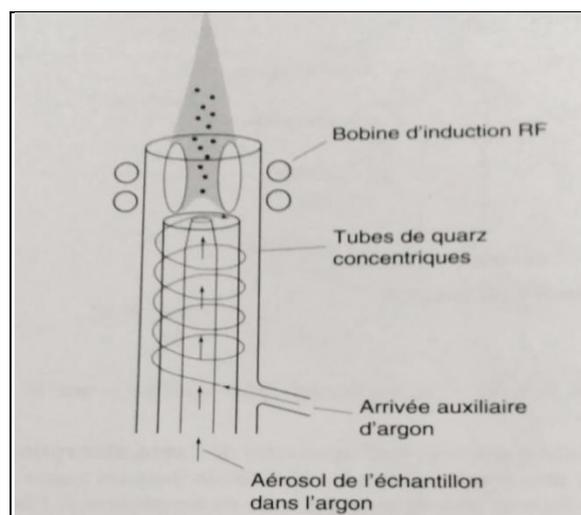


Figure 8. Source plasma à ICP (Mendham et al, 2006)

V.2.2.1. La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) offre non seulement des limites de détection des métaux lourds extrêmement faibles dans les niveaux (ppb), mais aussi permet la quantification dans des niveaux (ppm). Cette propriété unique rend la technique très attractive par rapport aux autres techniques telles que l'atomisation électrothermique (ETA), qui est limitée à la détermination au niveau de trace, ou l'absorption atomique à flamme (FAA) et la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), qui sont traditionnellement utilisées pour la détection de concentrations plus élevées. La technique ICP-MS est une technique qui a connu un développement très rapide. Depuis sa commercialisation en 1983, environ 5000 systèmes ont été installés dans le monde entier avec la réalisation de nombreuses applications diverses et variées. La raison principale de sa croissance est sans doute sa capacité d'effectuer des analyses rapides, multi-élémentaires aux niveaux d'ultra traces. Même si elle peut largement déterminer la même liste d'éléments que d'autres techniques de spectroscopie atomique, tels que l'absorption atomique à flamme (FAA), l'atomisation électrothermique (ETA) et la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), l'ICP-MS présente des avantages en termes de l'analyse multi-élémentaire, la vitesse de l'analyse, les limites de détection et la capacité isotopique (Thomas, 2004).

V.2.2.1.1. Principe de fonctionnement de l'ICP-MS

L'ICP-MS est une technique basée sur le couplage de deux technologies éprouvées : une torche à plasma à couplage inductif (ICP) pour générer des ions monovalents positifs qui

seront ensuite acheminés grâce à une interface, vers un spectromètre de masse quadripolaire qui sert à séparer les ions en fonction du rapport masse atomique/charge (Figure 9).

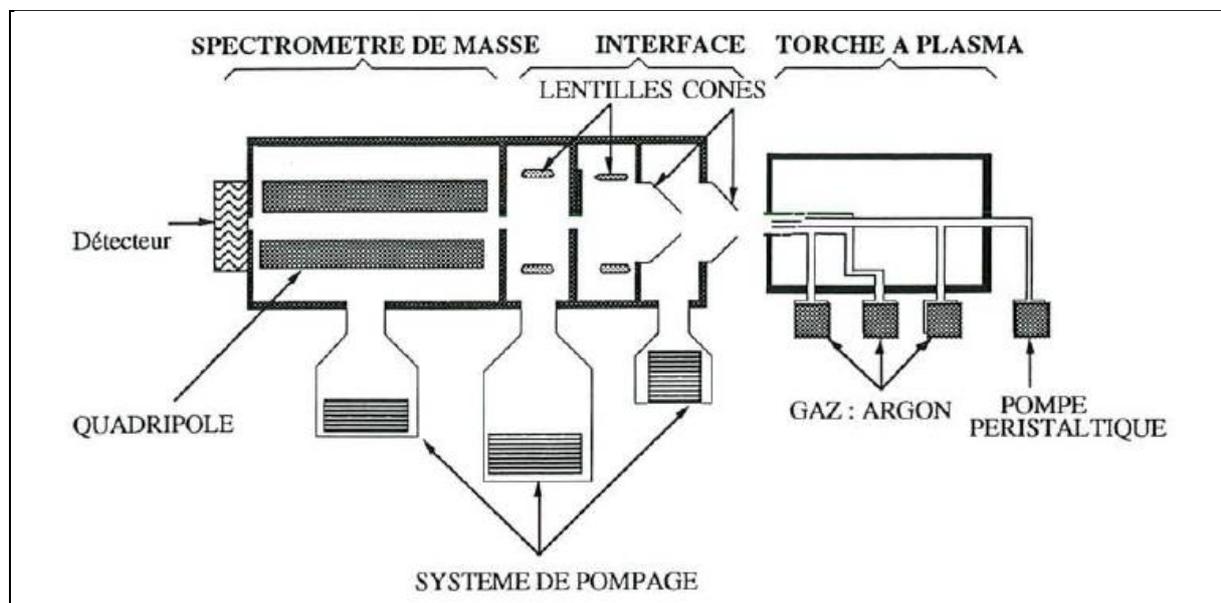


Figure 9. Représentation schématique du couplage torche à plasma-spectrométrie de masse (Rosin, 1993)

Différents modèles des appareils d'analyse ICP-MS sont disponibles aujourd'hui. Ces instrumentations partagent de nombreux composants similaires, comme le nébulisateur, la chambre de pulvérisation, la torche à plasma et le détecteur, mais peuvent varier assez sensiblement dans la conception de l'interface, le système de focalisation des ions, le dispositif de séparation de masse et la chambre à vide. L'échantillon, qui doit habituellement être sous une forme liquide, est pompé à 1 ml/min, habituellement avec une pompe péristaltique dans un nébulisateur, où il est transformé en un aérosol fin avec de l'argon gazeux à environ 1 L/min. Les gouttelettes de l'aérosol, qui représente seulement 1 à 2% de l'échantillon, sont séparées des plus grosses gouttelettes au moyen d'une chambre de pulvérisation. L'aérosol fin est ensuite émergé du tube de sortie de la chambre de pulvérisation et est transporté dans la torche à plasma par l'intermédiaire d'un injecteur d'échantillon. Les éléments de base qui constituent les instrumentations ICP-MS sont présentées dans la figure 10.

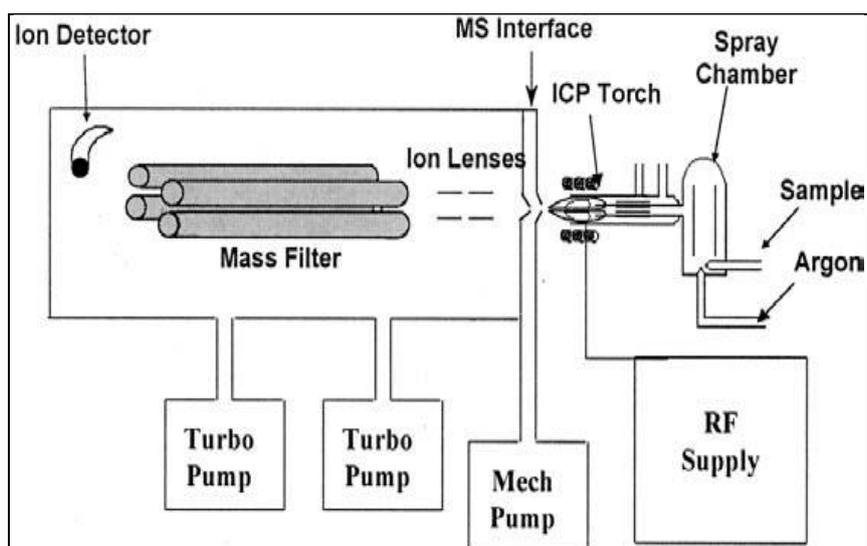


Figure 10. Eléments de base de l'appareillage de l'ICP-MS (Thomas, 2004)

V.2.2.1.2. Applications de l'ICP-MS

La figure 11 montre la répartition en pourcentage des principaux domaines d'application de l'ICP-MS à l'échelle mondiale. Comme le montre ce diagramme, les applications environnementales représentent le domaine d'application prédominant de l'ICP-MS. En fait, environ un tiers de toutes les applications effectuées sont de nature environnementale. Les types d'échantillons environnementaux analysés par ICP-MS pour la détermination des éléments métalliques comprennent les eaux potables, les eaux souterraines, les eaux usées, les eaux fluviales, les eaux estuariennes, les déchets solides, les sols, les boues, les sédiments et les particules en suspension.

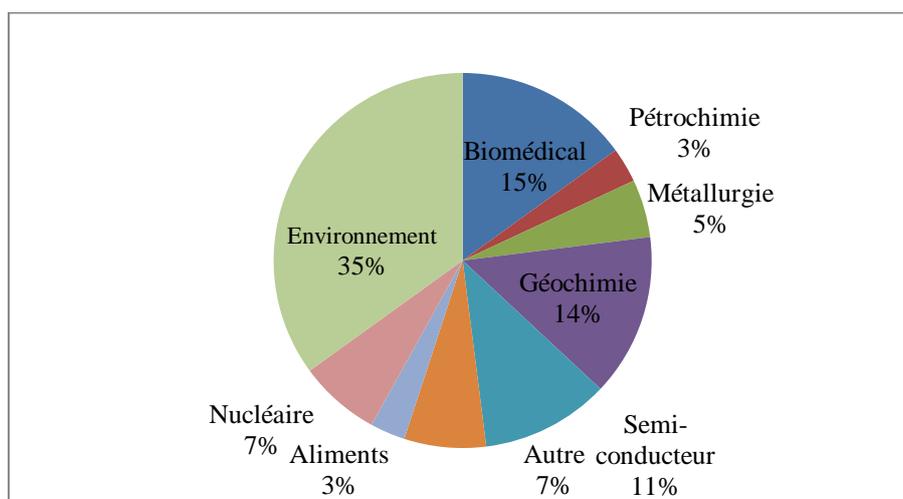


Figure 11. La répartition des principaux domaines d'application de l'ICP-MS (Thomas, 2004)

V.2.2.2. La spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

V.2.2.2.1. Instrumentation de la méthode ICP-AES

L'utilisation d'un plasma comme moyen d'atomisation en spectroscopie d'émission a connu un large développement au cours de ces dernières années. Le champ d'application de cette technique s'en est trouvé considérablement élargi. La figure 12 représente le schéma de principe d'un système de dosage simultané multi-élémentaire. Le rayonnement émis par le plasma traverse une fente unique, puis subit une dispersion par un réseau de diffraction concave. Les radiations de diverses longueurs d'ondes arrivent sur une série de fentes de sortie qui filtrent les raies choisies pour correspondre à des éléments particuliers. Les fentes d'entrée et de sortie et le réseau de diffraction sont disposés sur la circonférence d'un cercle de focalisation de même rayon de courbure que celui du réseau concave. La radiation sortant de chaque fente est dirigée vers la cathode d'un photomultiplicateur, une par raie spectrale isolée. Le signal électrique produit est ensuite intégré par un condensateur et les tensions obtenues sont proportionnelles aux concentrations des différents éléments dans l'échantillon. Les appareils multicanaux sont capables de mesurer simultanément les intensités des raies d'émission pour jusqu'à 60 éléments. On peut mesurer les intensités d'une ou de plusieurs longueurs d'onde supplémentaires et effectuer une correction de ligne de base afin de réduire les effets d'un rayonnement de fond non spécifique (Mendham et al, 2006).

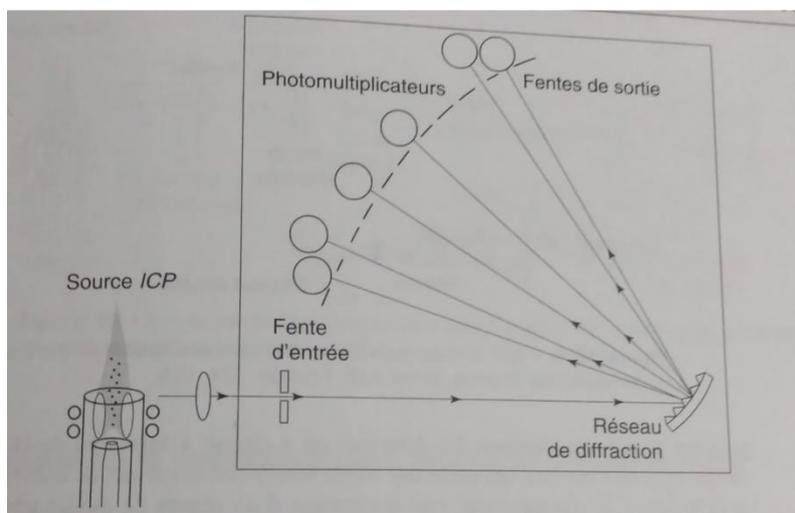


Figure 12. ICP à mesure simultanées : système multi-élément dans sa forme primitive (Mendham et al, 2006)

V.2.2.2.2. Critique de la méthode ICP-AES

La méthode de spectroscopie d'émission atomique (AES, pour atomic emission spectroscopy) utilisant un plasma induit par haute fréquence (ICP-AES) représente les avantages suivants (Mendham et al, 2006):

*Le domaine de linéarité est plus étendu, généralement de 0,1 à 1000 µg/mL (5 puissances de 10).

*On peut effectuer des mesures simultanées multi-élémentaires ou des analyses rapides à balayage.

*Avec un appareil à mesures simultanées, la précision peut être améliorée en utilisant un étalon interne, l'écart type relatif étant de 0,1 à 1%.

*L'ablation et les autres méthodes de vaporisation permettent d'effectuer des mesures rapides pour une grande variété d'échantillons solides.

V.2.3.La polarographie

La polarographie, ainsi nommée par son inventaire nobélisé Jaroslav Heyrovsky est une méthode d'analyse réservée à l'étude des oxydations et des réductions des espèces sur une électrode à goutte tombante de mercure (Mouats, 2010). Les techniques d'analyse polarographiques couvrent un large domaine d'application analytique et peuvent être utilisées pour l'analyse des traces et même des ultra-traces. Elles peuvent être appliquées, soit directement sur l'échantillon lorsque c'est une solution, avec éventuellement une adaptation de ses conditions chimiques (ajout d'un électrolyte support, modification du pH, ajout d'un complexant) ou un ajustement des concentrations avec une étape de dilution, soit après une étape de prétraitement de l'échantillon (filtration, extraction, digestion, oxydation, solubilisation, dissolution, purification) pour des matrices complexes ou solides comme c'est le cas pour de nombreuses autres méthodes d'analyse.

En pratique, il résulte de l'application des méthodes d'analyse polarographiques la mesure d'un courant ou parfois d'une quantité de charges, à un potentiel caractéristique de l'analyte, proportionnel à sa concentration en solution. Pour les analyses quantitatives, on procède, soit à l'établissement d'une droite d'étalonnage à partir de concentrations connues du soluté à laquelle on se reporte pour la détermination d'une concentration inconnue, soit pour éviter des erreurs de mesures dues aux effets de matrices, à la méthode des ajouts dosés, en effectuant des ajouts de concentrations connues dans la solution contenant le ou les solutés à analyser (Hauchard, 2011).

V.2.3.1. La polarographie classique

La polarographie classique, bien qu'elle soit à l'origine des techniques électrochimiques d'analyse et qu'elle ait connu un fort développement jusqu'aux années 1970, n'est presque plus utilisée aujourd'hui. Les appareillages modernes qui sont commercialisés actuellement ne la proposent plus, pour beaucoup, dans le panel des méthodes accessibles. Dans la recherche de limites de détection toujours plus faibles et compte tenu de l'évolution des techniques, ce sont les méthodes de polarographie impulsionnelle qui se sont imposées. L'étude de cette méthode est importante pour trois raisons essentielles. La première vient du fait que la plupart des solutés analysables en polarographie dans divers milieux ont été étudiés en polarographie classique et que les ouvrages et les publications qui s'y rapportent sont extrêmement nombreux. La seconde c'est qu'il existe toujours dans le parc d'appareillages disponibles dans les laboratoires des appareils qui permettent l'application de cette méthode. La dernière vient du fait que les méthodes impulsionnelles découlent de la polarographie classique et qu'il est nécessaire de pouvoir s'y référer (Hauchard, 2011).

Le principe de mesure en polarographie classique repose sur l'enregistrement du courant qui s'écoule par l'électrode de travail (DME) pendant l'altération d'une tension linéaire. La contre-électrode est généralement une électrode de calomel ou de chlorure d'argent. Le courant mesuré est le résultat de deux composants : le courant faradique (i_f) basé sur la réduction ou l'oxydation de l'analyte et le courant capacitif (i_c) résultant du chargement et déchargement de la double couche électrochimique sur la surface de l'électrode de travail. Le courant faradique représente la mesure du signal utile alors que le courant capacitif représente les composants d'interférence indésirables (le signal d'interférence) (Fig. 13).

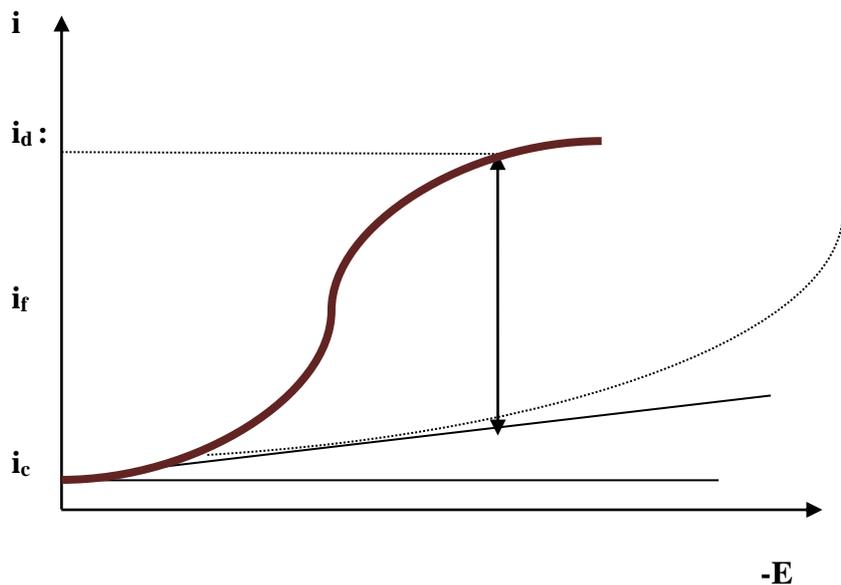


Figure 13. La relation entre le courant faradique et le courant capacitif (Henze, 2003)

Le courant de diffusion (i_d) est la valeur maximale du courant faradique obtenue lorsque toutes les particules de l'électrolyte sont transportées à la surface de la goutte de mercure par diffusion. La relation entre le courant de diffusion et la concentration de l'analyte est décrite par l'équation d'Ilkovic :

$$i_d = 0,607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_d^{1/6} \cdot C_a$$

i_d : courant de diffusion

n : nombre d'électrons échangés

m : débit d'écoulement du mercure

t_d : temps d'écoulement de la goutte de mer

C_a : La concentration de l'analyte

V.2.3.1.1. Comparaison entre l'électrode à gouttes tombantes et l'électrode plane statique

Dans le cas de l'électrode plane en milieu non agité, le courant est une fonction décroissante progressivement. Par contre, avec l'électrode à gouttes tombantes, on observe un courant qui fluctue périodiquement autour d'une valeur constante et reproductible. Ce comportement avantage l'électrode de mercure à gouttes tombantes et explique l'ampleur de son utilisation dans les premières phases du développement de la voltampérométrie.

L'établissement rapide d'un régime périodique bien défini résulte de l'excellente reproductibilité de formation des gouttes et du fait décisif que la solution au voisinage de l'électrode se réhomogénéise à chaque fois qu'une goutte se détache du capillaire : le gradient de concentration décroît de manière reproductible et pour une période bien fixée (Skoog et al, 1997).

V.2.3.1.2. Effet de la complexation sur les vagues polarographiques

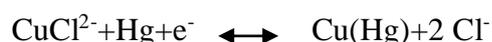
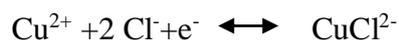
Le potentiel d'oxydoréduction d'un ion métallique est affecté par la présence d'espèces qui forment des complexes avec lui. Il n'est donc pas surprenant que des effets similaires s'observent pour les potentiels de demi-vague. Les données du tableau 6 montrent que le potentiel de demi-vague qui caractérise la réduction d'un complexe métallique est généralement plus négatif que celui de l'ion métallique simple correspondant. Ce déplacement peut permettre de déterminer la composition de l'ion complexe et sa constante de formation, à condition que la réaction de l'électrode soit réversible.

Tableau 6. Influence de la complexation sur les potentiels de demi-vague à l'électrode de mercure à gouttes tombantes ($E_{1/2}$ vs ECS/V) (Skoog et al, 1997).

Ion	Milieu non complexant	KCN 1M	KCl 1M	NH ₃ 1M, NH ₄ Cl 1M
Cd ²⁺	-0,59	-1,18	-0,64	-0,81
Zn ²⁺	-1,00	NR*	-1,00	-1,35
Pb ²⁺	-0,40	-0,72	-0,44	-0,67
Ni ²⁺	-1,01	-1,36	-1,20	-1,10
Co ²⁺	—	-1,45	-1,20	-1,29
Cu ²⁺	+0,0é	NR*	+0,04 Et +0,22 [†]	-0,24 Et -0,51 [†]

*Non réductible avant la réduction du cation de l'électrolyte support.

[†]La réduction se produit en deux étapes qui ont des potentiels rédox différents :



Le couplage des réactions : $\text{M}^{n+} + \text{Hg} + ne^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{Hg})$ et $\text{M}^{n+} + x\text{A}^- \rightleftharpoons \text{MA}_x^{(n-x)+}$, mène à une relation simple qui lie la concentration molaire du ligand C_L au recul du potentiel de demi-vague qu'il entraîne :

$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = -(0,0592/n) \log K_f - (0,0592x/n) \log c_L$$

$(E_{1/2})_c$ et $E_{1/2}$ sont les potentiels de demi-vague respectivement pour les cations complexés et non complexés; K_f est la constante de formation du complexe et x est le rapport molaire de l'agent complexant au cation.

L'équation précédente permet de déterminer la formule du complexe. Il suffit de porter le potentiel de demi-vague en fonction de $\log c_L$ pour plusieurs concentrations en ligand pour obtenir une droite dont la pente vaut $-0,0592x/n$. Puisque n est connu, on a directement accès à la valeur de x et cette équation peut finalement être réutilisée pour calculer K_f (Skoog et al, 1997).

V.2.4.1.3. Effet du pH sur les polarogrammes

La plupart des processus rédox organiques (et même d'autres) impliquent des ions H^+ , la réaction étant du type : $R + nH^+ + ne^- \rightleftharpoons RH_n$

Où R et RH_n sont respectivement la forme oxydée et la forme réduite de l'espèce régissante.

Le potentiel de demi-vague de tels composés doit donc dépendre du pH. C'est usuellement le cas. Par ailleurs, la modification du pH peut conduire à d'autres produits de réaction.

On remarquera qu'un processus d'électrode qui consomme ou qui produit des ions H^+ entraîne une modification concomitante du pH de la solution au voisinage immédiat de l'électrode, sauf si la solution est tamponnée. Ces variations affectent le potentiel rédox de la réaction et sont à l'origine de vagues étalées et mal définies. En outre, si le processus d'électrode change de nature avec le pH, le courant de diffusion peut cesser de dépendre linéairement de la concentration. Il est essentiel dans de tels cas d'utiliser des solutions suffisamment tamponnées, de manière à obtenir des potentiels de demi-vague et des courants de diffusion stables (Skoog et al, 1997).

V.2.3.2. La polarographie impulsionnelle

A partir des années 1960, la polarographie classique a cessé d'être un outil analytique important. Ce déclin ne résulte pas seulement de l'apparition de méthodes spectroscopiques plus performantes, mais également des inconvénients propres à la méthode, notamment sa lenteur, l'emploi d'un appareillage peu commode et surtout un seuil de détection insuffisant. Ces limitations ont été éliminées grâce aux méthodes impulsionnelles et le développement d'électrodes. Nous discuterons des deux techniques impulsionnelles les plus performantes : la polarographie impulsionnelle différentielle et la polarographie à tension carrée. Ces deux

méthodes ont également été utilisées avec d'autres électrodes que l'électrode de mercure à goutte tombante. On les appelle alors voltampérométrie différentielle et voltampérométrie à tension carrée.

V.2.3.2.1. La polarographie différentielle

Les instruments commerciaux de polarographie impulsionnelle différentielle délivrent les deux types de programmations schématisées dans la figure 14 :

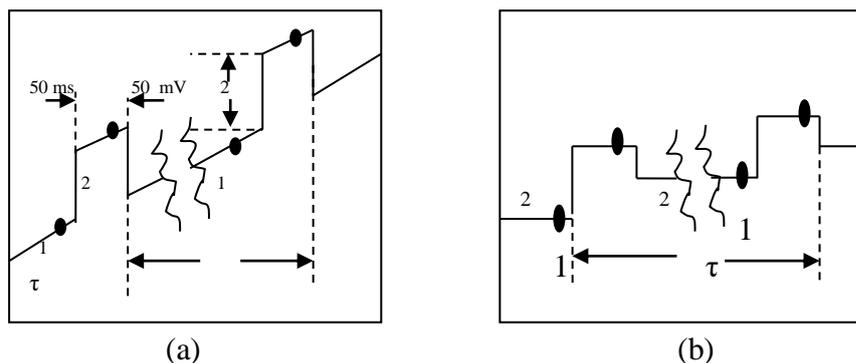


Figure 14. Types de programmation du potentiel en polarographie impulsionnelle

(Skoog et al, 1997)

La première de ces programmations schématisées à la figure 14.a est celle fournie par les instruments analogiques qui superposent une impulsion périodique carrée à une rampe de balayage linéaire. La seconde, (Fig.14.b), propre aux équipements digitaux, couple cette impulsion avec un signal en escalier. Dans les deux cas, on applique cette impulsion (50 mV pendant 50 ms) à la fin de la vie de la goutte (usuellement 5 s), dont la chute est contrôlée par un dispositif mécanique asservi.

Pour ce qui est de la mesure proprement dite, elle consiste à effectuer successivement deux brefs prélèvements de courant, le premier juste avant le départ de l'impulsion (point 1) et le second juste avant sa fin (point 2). La différence Δi entre ces deux courants est affichée en fonction de la tension de balayage. La courbe différentielle résultante revêt l'aspect d'un pic (Fig.15) dont la hauteur est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte. Si la réaction est réversible, le potentiel du pic est le potentiel de demi-vague correspondant.

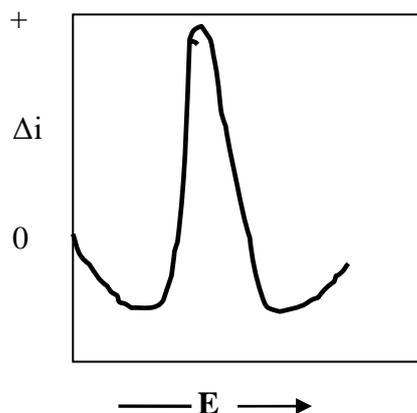


Figure 15. La courbe $I=f(E)$ en polarographie impulsionnelle différentielle (Skoog et al, 1997)

V.2.3.2.2. La polarographie à tension carrée

La polarographie à tension carrée est une polarographie impulsionnelle qui offre l'avantage d'une grande vitesse et d'une sensibilité élevée. Un voltampérogramme complet s'obtient en moins de quelques secondes. Si l'on utilise une électrode de mercure à gouttes tombantes, les impulsions sont déclenchées pendant les dernières millisecondes de la vie de chaque goutte, parce que le courant de charge y est alors pratiquement constant. La voltampérométrie à tension carrée utilise également des électrodes à goutte pendante ou des détecteurs chromatographiques. Des appareils de voltampérométrie à tension carrée ont récemment fait leur apparition sur le marché, et il est par conséquent prévisible que cette technique soit de plus en plus utilisée. On a également suggéré de l'utiliser comme détecteur en chromatographie liquide à haute performance.

V.2.3.2.3. Applications de la polarographie impulsionnelle aux substances inorganiques

Les méthodes impulsionnelles ont actuellement presque complètement supplanté la méthode classique en raison de leurs avantages décisifs : plus grande sensibilité, sélectivité et facilité d'emploi. Les déterminations quantitatives sont généralement basées sur une série de courbes d'étalonnage où les hauteurs de pic sont portées en fonction des concentrations d'analyte. On préfère parfois recourir à la méthode d'addition connue d'étalon. Dans les deux cas, il est essentiel que la composition des étalons soit la plus proche possible de la composition de l'échantillon, tant au point de vue des concentrations en électrolyte qu'à celui du pH. Lorsque

ces conditions sont assurées, on peut souvent atteindre des précisions et des exactitudes de l'ordre de 1 à 3%.

La plupart des cations métalliques se réduisent à l'électrode à gouttes tombantes. On peut même y réduire les métaux alcalins et alcalino-terreux à condition que l'électrolyte support n'interfère pas aux potentiels très négatifs requis ; ce sont alors les halogénures de tétralkylammonium qui sont utilisés comme électrolytes en raison de leurs potentiels de réduction particulièrement négatifs. La réussite du dosage de plusieurs cations est souvent liée au choix de l'électrolyte. A cet effet, on dispose de tables de potentiels de demi-vague. Un choix judicieux de l'anion améliore souvent la sélectivité. C'est ainsi qu'en milieu non complexant, les vagues de réduction des ions nickel (II) et cobalt (II) sont pratiquement confondues. Par contre, en présence de pyridine 0,5 M ou d'ions thiocyanate 1 M, la vague de nickel (II) précède celle du cobalt (II) d'environ +0,30 V, ce qui se traduit par deux vagues parfaitement séparées et l'absence de toute interférence mutuelle.

Il est également possible de doser un grand nombre d'anions inorganiques parmi lesquels les ions bromate, iodate, dichromate, vanadate, sélénite et nitrite. En général, les polarogrammes de ces substances sont affectés par le pH parce que l'ion H^+ est impliqué dans leur processus de réduction. Il est alors nécessaire d'opérer dans les milieux correctement tamponnés (Skoog et al, 1997).

V.2.3.3. Techniques de redissolution en analyse polarographique

Les techniques d'analyse polarographiques par redissolution (stripping polarography) sont des techniques extrêmement sensibles pour l'analyse de traces et d'ultra-traces. Cette sensibilité remarquable est attribuée à la combinaison d'une étape de préconcentration au niveau d'une électrode de mercure associée à une étape de mesure qui consiste en une étape de redissolution. Il est ainsi possible d'effectuer des analyses mono et multi-élémentaires (pouvant atteindre simultanément 5 à 6 analytes) dans différentes matrices aqueuses. Ce sont des techniques qui s'appliquent sans étape de préconcentration électrochimique et qui présentent des limites de détection de 10^{-10} à 10^{-11} M pouvant atteindre 10^{-12} M pour certains métaux, ce qui rend ces méthodes parmi les plus sensibles des méthodes d'analyse existantes. L'avantage des méthodes polarographiques par redissolution vient du fait que les deux étapes préconcentration-mesure s'effectuent dans la même solution analysée et qu'il est possible de répéter les mesures sans altération de celle-ci.

Les techniques d'analyse polarographique par redissolution sont des techniques d'analyse qui n'affectent pas la composition des solutions analysées et qui s'effectue essentiellement en deux étapes principales :

-Une étape de dépôt à l'électrode de mercure stationnaire (HMDE ou TFME) sous agitation, allant de trente secondes à quelques minutes, au cours de laquelle une très faible proportion de l'analyte en solution est déposée et préconcentrée à l'électrode d'un facteur de 100 à 1000 permettant ainsi des limites de détection très faibles.

-Une seconde étape de redissolution (stripping) par oxydation ou réduction du ou des solutés déposés préalablement, celle-ci étant une étape de mesure proprement dite et utilisant généralement une des méthodes polarographiques décrites précédemment.

Entre ces deux étapes principales vient dans la plupart des cas s'intercaler une étape dite de repos ou la solution n'est plus agitée pendant 20 à 30s. Cette étape, lorsqu'il ya formation d'un amalgame entre le métal déposé et le mercure, permet d'obtenir une homogénéité de l'amalgame dans la goutte ou le film de mercure. Elle permet également d'assurer la convection naturelle puisque la solution est agitée au cours de la première étape (Hauchard, 2011).

V.2.3.4. La polarographie avec emploi d'ultramicroélectrodes

Au cours de la dernière décennie, de nombreuses études voltampérométriques ont été effectuées avec des microélectrodes dont l'aire est au moins dix fois plus petite celle des microélectrodes que nous avons décrites jusqu'ici. Le comportement électrochimique de ces minuscules électrodes est notablement différent de celui des microélectrodes classiques. L'échelle des tailles est ici inférieure à 20 μm et peut descendre jusqu'à quelques dixièmes de micromètres. Ces électrodes miniatures prennent plusieurs formes. La plus courante est une électrode plane que l'on construit en soudant à l'intérieur d'un fil capillaire une fibre de carbone, ou un fil d'or ou de platine dont les dimensions sont comprises entre 0,3 et 20 μm ; la fibre ou le fil sont coupés à ras de l'extrémité du tube. On utilise également des électrodes cylindriques dans lesquelles une petite partie du fil sort de l'extrémité du tube. Plusieurs autres dispositions sont actuellement testées.

On s'est d'abord intéressés aux microélectrodes microscopiques afin d'étudier les processus chimiques à l'intérieur d'organes vivants, tels que le cerveau des mammifères. Pour pouvoir aborder les problèmes posés, on a utilisé des électrodes minuscules au point de n'entraîner aucune altération significative de la fonction de l'organe. A la suite de ces études, on a

compris que de telles ultramicroélectrodes présentent certains avantages qui justifient leur application à d'autres classes de problèmes analytiques. L'avantage lié à l'insignifiance de la chute ohmique permet d'utiliser des solvants qui ont de très faibles constantes diélectriques, comme le toluène. Par ailleurs, le courant de charge capacitif, qui limite souvent la sensibilité, est réduit à une valeur d'autant plus significative que la taille de l'électrode est réduite. Enfin, le flux (par cm^2) de matière vers une électrode (ou à partir d'elle) augmente lorsque la taille de l'électrode diminue, car la géométrie du champ de diffusion tend à être parfaitement hémisphérique. Il s'ensuit que des courants stationnaires s'établissent en une fraction de seconde dans les solutions électrochimiques rapides. Le futur verra d'autres applications de ces ultramicroélectrodes (Skoog et al,1997).

2^{ème} Partie :
Matériels et Méthodes

Chapitre I. Échantillonnage

I.1. Le collecteur Tactical Air Sampler

Un préleveur de poussières fines à faible débit (5 L/min) de marque TAS fabriqué par la société Airmetrics a été utilisé (Fig. 16). La durée des prélèvements est de 24 h. Les prélèvements sont programmés pour débiter à minuit. Des filtres en fibre de verre de 47 mm de diamètre ont été soumis à une dessiccation avant et après chaque prélèvement pendant une durée de 24 h.



Figure 16. Le préleveur TAS

I.2. Le collecteur HVS

Un préleveur à grand débit (1,1-1,7 m³/min) de marque Tisch Environmental, modèle 6070 (Fig. 17), a été utilisé. La durée des prélèvements est de 24 h. Les prélèvements sont programmés pour débiter à minuit. Des filtres en fibre de verre ayant les dimensions 20 cm x 25 cm ont été soumis, tout comme les filtres précédents, à une dessiccation avant et après chaque prélèvement pendant une durée de 24 h.



Figure 17. Echantillonneur de PM₁₀ HVS TE- 6070

I.3. Station météorologique

I.3.1. Description

Une station météorologique sans fil de marque Huger, modèle WMR928N (Fig. 18) a été installée à l'entrée de la Faculté des Sciences de la Terre, à environ 200 m de l'échantillonneur HVS. Elle a permis de contrôler les paramètres météorologiques suivants à une fréquence horaire:

- ✓ Température de l'air
- ✓ Humidité relative
- ✓ Pression atmosphérique
- ✓ Vitesse et direction du vent
- ✓ Niveau des précipitations



Figure 18. Station météo sans fil

I.3.2. Présentation du logiciel WRPLOT

Ce logiciel permet de traiter les données météorologiques horaires recueillies par la station météorologique installée à l'entrée de la faculté. Une rose des vents est obtenue en synthétisant les données horaires. Elle représente la fréquence des vents sous forme de vecteurs dont la longueur est proportionnelle au pourcentage d'apparition du vent dans un secteur donné. De plus, chaque vecteur est divisé en plusieurs sections reflétant la fréquence de distribution de la vitesse du vent selon les classes de vitesses définies en tant que paramètre d'entrée.

I.4. Méthode de pesage

Les échantillons de particules sont piégés par des filtres en fibre de quartz qui doivent être pesés avant et après le prélèvement à l'aide d'une balance analytique de marque Sartorius, modèle BP61S (Fig. 19) et présentant une précision de 0,1 mg.



Figure 19. La balance analytique

Chapitre II. Minéralisation des poussières

II.1. Description des techniques d'extraction utilisées

Nous avons choisi deux techniques d'extraction totale et trois techniques d'extraction partielle. L'une des techniques de digestion partielle est une technique de digestion à micro-ondes. Les techniques d'extraction ont été réalisées telles que mentionnées dans la bibliographie en utilisant différents mélanges d'acides (Kuvarega et Taru, 2008 ; Pena-Icart et al, 2011; Awan et al, 2011 ; Querol et al, 2001).

Premier protocole (P1)

Ce procédé est basé sur la méthode proposée par Kuvarega et Taru, (2008). On introduit l'échantillon dans un récipient contenant 2.5 mL de HNO₃ (20%) pendant 4 heures puis on ajoute 0.75 ml de HNO₃. Ensuite, on chauffe à l'aide d'une plaque chauffante sous sorbonne jusqu'à évaporation à 95°C.

On laisse refroidir et on ajoute 0,5 ml HNO₃. On chauffe de nouveau jusqu'à séchage partiel et on ajoute 0.5 ml de HF pour dissoudre toutes les particules présentes sous chauffage modéré jusqu'à séchage partiel à 95 °C. On laisse refroidir et on ajoute 2.5 mL d'eau brute. On transfère les solutions dans des fioles de 25 mL et on ajuste au volume désiré avec une solution d'eau ultrapure contenant 1% de HCl et 0,7% de HNO₃. Finalement, on filtre pour éliminer les silicates et d'autres matières insolubles.

Deuxième Protocole (P2)

Ce procédé est basé sur la méthode proposée par Péna-Icart et al. (2011). On introduit l'échantillon dans un récipient. On ajoute 10 mL d'une solution (3:1) du mélange (HCl 37% et HNO₃ 70%) et on laisse pendant 24h. On chauffe sur plaque chauffante (130°C) pendant 15 min. On filtre et on complète le volume à 25 mL avec HNO₃ 3%. Il s'agit de la technique ISO 1146.3, l'une des techniques de digestion partielle des sédiments les plus utilisées. Ce procédé est basé sur la méthode proposée par Awan et al. (2011).

Troisième protocole (P3)

L'extraction des analytes métalliques dans les filtres s'effectue avec les réactifs suivants : HCl(37%), H₂O₂(35%) et HNO₃(65%). On introduit l'échantillon dans un récipient et on ajoute 30 mL HCl et 5 mL H₂O₂. Ensuite on chauffe pendant 1h sur plaque chauffante à 120°C. Après refroidissement, on filtre la solution et on ajoute au résidu 20 mL HCl 18,5% pendant 15 min pour compléter l'extraction. On filtre la solution et on ajoute le filtrat obtenu au filtrat précédent. On concentre la solution

sur plaque chauffante jusqu'à obtenir un petit volume et on transfère la solution dans une fiole jaugée de 25mL. On complète jusqu'à ce volume avec une solution HNO₃ 1,5%.

Quatrième protocole (P4)

Ce procédé est basé sur la méthode proposée par Querol et al. (2001). Les échantillons sont digérés dans une solution contenant 1 ml HNO₃ et 2 ml HF dans un flacon en téflon fermé à 90 ° C pendant au moins 8 heures. Après refroidissement, les récipients sont ouverts et 1 mL de HClO₄ est ajouté. Les acides sont ensuite complètement évaporés en plaçant les récipients en PFA sur plaque chauffante à 240°C. Le résidu sec restant est dissous avec 2,5 mL de HNO puis, dilué dans 25 mL d'eau ultrapure (MilliQ), pour obtenir des solutions de HNO₃ 5% qu'on centrifuge pendant 20 minutes à 3000 rpm.

Cinquième Protocole (P5)

Ce procédé est conforme à la norme européenne EN- 14902 : 2005. Le processus de digestion est réalisé dans un four à micro-ondes avec 8 mL d'acide nitrique (HNO₃) à 70 % + 2 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à 30 % et finalement transféré et dilué avec de l'eau ultrapure (Milli-Q) à un volume final de 25 ml.

II.2. Matériels utilisés

II.2.1. Purification de l'eau

Toutes les étapes de minéralisation et d'analyse ont été effectuées en utilisant l'eau ultra pure. La figure 20 représente le purificateur PURELAB Option-Q.



Figure 20. Le purificateur PURELAB Option-Q

Cette unité de purification a été spécifiquement conçue pour fournir un réservoir de 25 litres d'eau ultrapurifiée. Le processus de purification combine quatre technologies de purification : l'osmose inverse, l'adsorption, l'échange d'ions et la photo-oxydation.

II.2.2. Chauffage

La plaque chauffante (Stuart SD 500) a été utilisée durant l'étape de mise en solution des échantillons (Fig. 21)



Figure 21. La plaque chauffante (Stuart SD 500)

II.2.3. Centrifugation

La centrifugeuse de marque Eppendorf, modèle 5810, a été utilisée pour éliminer les résidus des filtres qui persistent dans les solutions (Fig. 22).



Figure 22. La centrifugeuse (Eppendorf 5810)

Chapitre III. Détermination de la concentration des éléments en traces métalliques par la polarographie

III.1. Description du ComputraceVA 797

Computrace VA 797 est un poste de mesure moderne pour la voltampérométrie (Fig. 23), il est connecté à un PC par l'intermédiaire d'un port USB. Le logiciel PC livré avec l'appareil effectue la mesure, enregistre les données et en fait l'évaluation. Le potentiostat/galvanostat intégré garantit une excellente sensibilité et un bruit de fond réduit. Cet appareil est adapté à l'identification et la mesure de différents éléments métalliques tels que : Pb, Cu, Zn, Co, Cu, Fe, Ti, Hg, Bi, W et U. En plus des métaux, différents composés organiques peuvent également être déterminés avec la voltampérométrie. Cette technique trouve plusieurs applications en chimie organique, notamment pour analyser les impuretés, ou en chimie pharmaceutique pour déterminer la concentration des substances actives. On peut citer les exemples d'analyses suivantes : 4-carboxybenzaldéhyde dans l'acide téréphtalique, styrène libre dans le polystyrène et les vitamines dans les jus et préparations vitaminés. Certains anions spéciaux peuvent être déterminés par voltampérométrie. L'analyse des espèces suivantes, pertinentes pour l'environnement, se révèle particulièrement intéressante: cyanures, sulfures, nitrites et nitrates.



Figure 23. Le polarographe Computrace VA 797

2^{ème} Partie : Matériels et Méthodes

Des informations techniques sur cet appareil sont résumées dans le tableau 7.

Tableau 7. Informations techniques sur l'appareil Computrace VA 797

Computrace VA 797	Poste de mesure voltampérométrique avec potentiostat et galvanostat intégrés.
Électrodes de travail	Électrode multi-mode (MME) 6.1246.020, fonctionnement pneumatique en tant que DME, HMDE ou SMDE; requiert du mercure à 99,999% ainsi que de l'azote à 99,999% dont la pression est réglée de façon stable et exacte à $1,0 \pm 0,2$ bar (100 ± 20 kPa). Électrode à disque tournant (RDE) à pointes interchangeables en divers matériaux: graphite «Ultra Trace», carbone vitreux (glassycarbon), or, argent, platine.
Électrode de référence	Ag/AgCl/KCl 3 mol/L avec récipient d'électrolyte
Électrode auxiliaire	Électrode auxiliaire en platine avec tige en plastique.
Agitateur	Vitesse de rotation 200 à 3000 min ⁻¹ Constance de vitesse de rotation $\pm 5\%$ Matériau PET.
Vases de mesure	Volume de travail 10...70 mL, 50...150 mL (en option: 5 mL...70 mL). Récipient de mesure avec gaine thermostatique en option.
Potentiostat/galvanostat	Gamme de tension ± 5 V Tension de sortie ± 12 V Gamme de courant ± 80 mA Mesure de courant 7 gammes (10 nA à 10 mA) Vitesse de balayage < 1 mV/s...3 V/s (avec une résolution de 1 mV) < 1 mV/s...35 V/s (avec une résolution de 10 mV)
Branchement au secteur	Tension 100...240 V Fréquence 50...60 Hz Puissance absorbée 120 VA
Température	Gamme de fonctionnement 0...45 °C à une humidité relative de 20...80%
Spécifications de sécurité	Construction et tests selon IEC 61010, EN 61010, UL 3101-1, classe de protection 1

III.2. Techniques de mesure de courant possibles

Les techniques de mesure de courant suivantes sont disponibles:

- **Sampled DC** : Direct Current (courant continu).
- **DP** : Differential Pulse (pulse différentiel).
- **SQW** : Square Wave (vague carrée; selon Osteryoung).
- **AC** : Alternating Current (courant alternatif, 1^{ère} et 2^{ème} harmonique, à sélection de phase).
- **CV** : Cyclic Voltammetry (voltampérométrie cyclique).
- **NP** : Normal Pulse (pulse normal).
- **PSA** : Potentiometric Stripping Analysis (chronopotentiométrie inverse avec oxydation chimique).

- **CCPSA** : Constant Current Potentiometric Stripping Analysis (chronopotentiométrie inverse avec oxydation/réduction par un courant constant)
- **CVS** :Cyclic Voltammetric Stripping (voltampérométrie cyclique pour la détermination d'additifs dans les bains galvaniques)
- **CPVS** :Cyclic Pulse Voltammetric Stripping (chronoampérométrie pulsée pour la détermination d'additifs dans les bains galvaniques)

L'électrode de travail multi-mode MME combine trois électrodes de mercure en une seule construction :

- **HMDE**: Hanging Mercury Drop Electrode (Electrode à goutte de mercure pendant).
- **DME**: Drop Mercury Electrode (Electrode à goutte de mercure tombante).
- **SMDE** :Static Mercury Drop Electrode (Electrode à goutte de mercure tombante en mode statique).

III.3. Choix de la technique de mesure

Le choix de la technique polarographique en analyse quantitative dépend du niveau de concentration du ou des solutés à analyser en solution et des performances de cette technique. L'évaluation des performances d'une méthode se fait en considérant la précision, la sélectivité, le pouvoir séparateur, la reproductibilité et la limite de détection.

La méthode polarographique impulsionnelle différentielle (DP) est la méthode choisie pour l'analyse des ETM dans ce travail. En plus d'un grand avantage au niveau de la limite de détection, cette technique permet d'obtenir un gain de sensibilité très important, une meilleure quantification et des analyses multi-élémentaires. La DP est par conséquent une technique adaptée à l'analyse de traces dans le domaine environnemental.

Par ailleurs, l'analyse par redissolution anodique est la méthode la plus sensible. Cette méthode est utilisée dans l'analyse de traces et d'ultratraces (10^{-6} à 10^{-12} M), notamment pour l'analyse de métaux formant un amalgame avec le mercure. Pour cela, Nous avons utilisé l'électrode de travail en mode HMDE (Hauchard, 2011).

Chapitre IV. Détermination de la concentration des éléments en traces métalliques par spectrométrie d'absorption atomique

IV.1. Description de Shimadzu AA-7000

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique qui détermine la présence et la concentration d'un élément dans une solution basée sur le principe de l'absorption de lumière. Chaque élément possède un processus d'absorption propre à lui. La longueur d'onde du faisceau lumineux absorbé nous indique la présence de l'élément tandis que son intensité détermine la concentration.

Le spectroscope d'absorption atomique à flamme Shimadzu AA-7000 est l'appareil utilisé dans ce travail (Fig. 24).



Figure 24. Shimadzu AA-7000

La source de lumière est appelée : lampe à cathode creuse (HCL : Hollow Cathod Lamp). Chaque élément est analysé à partir d'une lampe spécifique. L'atomiseur peut être une flamme ou un four graphite. La flamme est utilisée pour l'analyse des échantillons avec des concentrations de l'ordre du ppm alors que le four graphite est utilisé pour déterminer des concentrations de l'ordre du ppb. Le monochromateur est utilisé pour séparer les longueurs d'ondes du faisceau lumineux. Ainsi, le détecteur peut mesurer son intensité.

IV.2. Sensibilité de la méthode

Le tableau 8 indique les seuils de détection de différents éléments métalliques en utilisant le spectroscope d'absorption atomique à flamme de type air/acétylène.

Tableau 8. Seuils de détection de quelques éléments métalliques par la SAAF

L'élément	Le seuil de détection
Ag	0,005
Au	0,02
Bi	0,1
Ca	0,01
Cd	0,003
Co	0,02
Cr	0,01
Cu	0,01
Fe	0,03
K	0,002
Mg	0,001
Mn	0,01
Na	0,001
Ni	0,02
Sn	1
Sr	0,02
Zn	0,002

Chapitre V. Détermination de la concentration des éléments en traces métalliques par ICP-MS et ICP-AES

V.I. ICP-MS

V.1.1. Caractéristiques techniques de l'équipement

Le spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS a été utilisé au niveau de l'institut CSIC-IDAEA de Barcelone (Fig. 25). Il présente les caractéristiques techniques suivantes (Tableau 9).

Tableau 9. Caractéristiques techniques du spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS

Modèle	X-Series II
Marque déposée	Thermo Fisher SCIENTIFIC
Puissance d'incident RF	1396W
Flux de gaz de refroidissement (argon)	13 l / min
Flux de gaz auxiliaire (argon)	0,7 l / min
Flux de gaz de transport (argon)	0,85 l / min
Analyseur	Quadruple

V.1.2. Caractéristiques analytiques de l'équipement

Au cours de l'analyse quantitative, un étalonnage externe a été effectué à l'aide d'étalons externes possédant une matrice similaire à celle des échantillons. Ces étalons couvrent toute la gamme des concentrations prévues formant des courbes d'étalonnage.

Le travail a été effectué en appliquant une correction interne en utilisant un standard interne (de 10 ppb) pour surveiller et corriger les fluctuations du signal à court et à long terme et pour corriger les effets matriciels non spécifiés.



Figure 25. Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS (Thermo Fisher Scientific X-Series II)

V.2. ICP-AES

V.2.1. Caractéristiques techniques de l'équipement

Le spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif a été utilisé au niveau de CSIC-IDAEA de Barcelone (Fig .26) présente les caractéristiques techniques suivantes (Tableau 10).

Tableau 10. Caractéristiques techniques du spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-AES

Modèle	ICAP6500
Marque	Thermo Fisher Scientific
Puissance RF	1150 watts
Flux de gaz auxiliaire	0,5 L / min
Flux de gaz nébuliseur	0,55 L / min
Flux de gaz de refroidissement	12 L / min
Vitesse de la pompe d'analyse	50 tr / min
Purge d'argon	1,21 L / min (égouttement)

V.2.2. Caractéristiques analytiques de l'équipement

Le spectromètre d'émission modèle ICAP6500 de marque Fisher Scientific avec un plasma à couplage inductif comme source de diffusion et d'ionisation est conçu pour l'analyse simultanée du niveau et des marges de maîtrise (% ppm) d'un grand nombre d'éléments dans le même échantillon.

Par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique, l'échantillon liquide du nébuliseur qui génère un aérosol suspendu dans de l'argon est fourni. Cet aérosol est introduit dans la torche à plasma où se produit l'évaporation, la désolvatation et l'atomisation et/ou l'ionisation des éléments présents. L'excitation de ces atomes et/ou des ions amène les atomes de l'échantillon à émettre un rayonnement à ses longueurs d'onde caractéristiques, détectées par le dispositif d'injection de charge (CID). Le signal recueilli par le CID est numérisé et présenté comme résultat.



Figure 26. Spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif Thermo Fisher Scientific ICAP650

3^{ème} Partie :
Résultats et interprétations

Chapitre I. 1^{ère} Campagne de mesure des poussières fines

La première campagne de mesure des poussières fines s'est étalée du 05/04/2012 au 08/01/2013 durant laquelle quarante échantillons correspondant à vingt mesures simultanées de PM₁₀ et PM_{2,5} ont été prélevés. Les filtres récupérés ont été découpés en quatre morceaux identiques. Seuls, les quatre protocoles d'extraction (symbolisés par P1 P2 P3 et P4 et décrits précédemment) ont été réalisés, le protocole P5 ayant été réalisé au niveau de l'institut CSIC-IDAEA de Barcelone pour les échantillons prélevés lors de la deuxième campagne de mesure. Les solutions obtenues après la digestion des échantillons par les trois protocoles P1, P2 et P3 ont été analysées par deux techniques d'analyse. Les éléments Pb et Cu ont été analysés à l'aide d'une technique polarographique alors que Zn, Mg, Na et Ca l'ont été par la spectroscopie d'absorption atomique de flamme. Les échantillons minéralisés avec le protocole P4 ont été analysés par ICP-MS pour doser les éléments Cu, Pb, V, Zn, Ti, Mn, Ni, et Sr et par ICP-AES pour doser les éléments Al, Ba, Ca, Mg, Fe, K et Na. Le nombre d'éléments analysés est restreint car la quantité de poussières recueillie est faible lorsque les préleveurs TAS sont utilisés. En effet, non seulement le débit d'aspiration est faible (5 l/min), mais aussi la taille des filtres (47 mm de diamètre) ne permet pas de collecter une quantité suffisante de poussières.

Les résultats obtenus avec le protocole d'extraction P1 n'ont pas été exploités et ne seront pas présentés dans cette étude à cause d'une forte contamination des échantillons due au contact de HF avec les récipients en pyrex.

Les résultats obtenus avec le quatrième protocole d'extraction P4 sont considérés comme des résultats de référence, sachant que la minéralisation est totale en présence de HF. L'opportunité d'exploiter des techniques d'analyse aussi pointues que l'ICP-MS et l'ICP-AES nous a permis d'analyser un plus grand nombre d'éléments métalliques du fait de leur grande sensibilité. La procédure d'extraction P4 a été validée en utilisant un matériau de référence (P1633b) et les résultats ont été concluants avec des taux de récupération proches de 100% pour tous les éléments analysés.

I. 1. Mesure des teneurs atmosphériques en PM₁₀ et PM_{2,5}

I.1.1. Présentation du site de prélèvement

I.1.1.1. Topographie du site

Nous avons choisi le campus universitaire « Zouaghi Slimane » comme zone d'étude où nous avons installé deux collecteurs de PM₁₀ et PM_{2,5}. Ces deux préleveurs sont directement exposés au trafic routier en bordure de la route nationale n° 03 à la sortie sud de la ville (Fig. 27). Cette route connaît une forte circulation automobile car elle relie la ville de Constantine à des villes voisines comme Batna et Biskra.

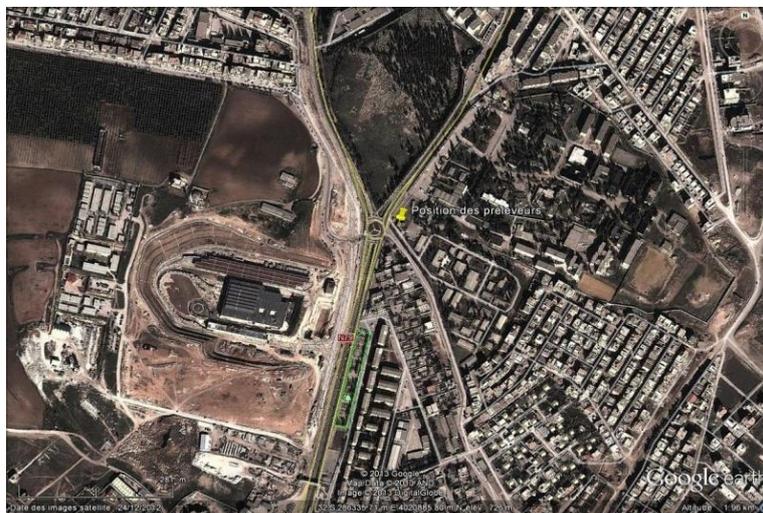


Figure 27. Morphologie de la cité Zouaghi Slimane et position des deux préleveurs

I.1.1.2. Caractéristiques du trafic

Un comptage du nombre de véhicules empruntant cette route nationale été réalisé le mercredi 30/05/2012. Ce comptage est entamé au début de chaque tranche horaire et poursuivi pendant une durée de 15 minutes entre 10 h et 13 h (Tableau 11).

Tableau 11. Nombre de véhicules recensés sur la route nationale n° 03 pendant des tranches horaires de 15 minutes entre 9 h et 13 h au niveau du rond-point de Zouaghi

	Nombre moyen de véhicules allant dans le sens de l'aéroport (véhicules/h)	Nombre moyen de véhicules allant dans le sens de l'université des Frères Mentouri (véhicules/h)
1^{ère} tranche	312	396
2^{ème} tranche	265	204
3^{ème} tranche	295	243
4^{ème} tranche	307	192
Total	1179	1035

I.1.2. Evolution des concentrations des PM₁₀ et PM_{2,5}

Vingt prélèvements simultanés de PM₁₀ et PM_{2,5} ont été effectués pendant la période qui s'est étalée du 05/04/2012 au 08/01/2013. Les dates correspondant aux prélèvements sont consignées dans le tableau 12.

Tableau 12. Dates correspondant aux prélèvements simultanés des PM₁₀ et PM_{2,5}.

Numéro de prélèvement	Date
1	05/04/2012
2	07/04/2012
3	09/04/2012
4	11/04/2012
5	13/04/2012
6	15/04/2012
7	17/04/2012
8	21/04/2012
9	29/04/2012
10	01/05/2012
11	03/05/2012
12	09/05/2012
13	11/05/2012
14	06/11/2012
15	13/11/2012
16	27/11/2012
17	04/12/2012
18	25/12/2012
19	01/01/2013
20	08/01/2013

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

Les concentrations journalières des PM_{10} et $PM_{2,5}$ sont présentées dans la figure 28.

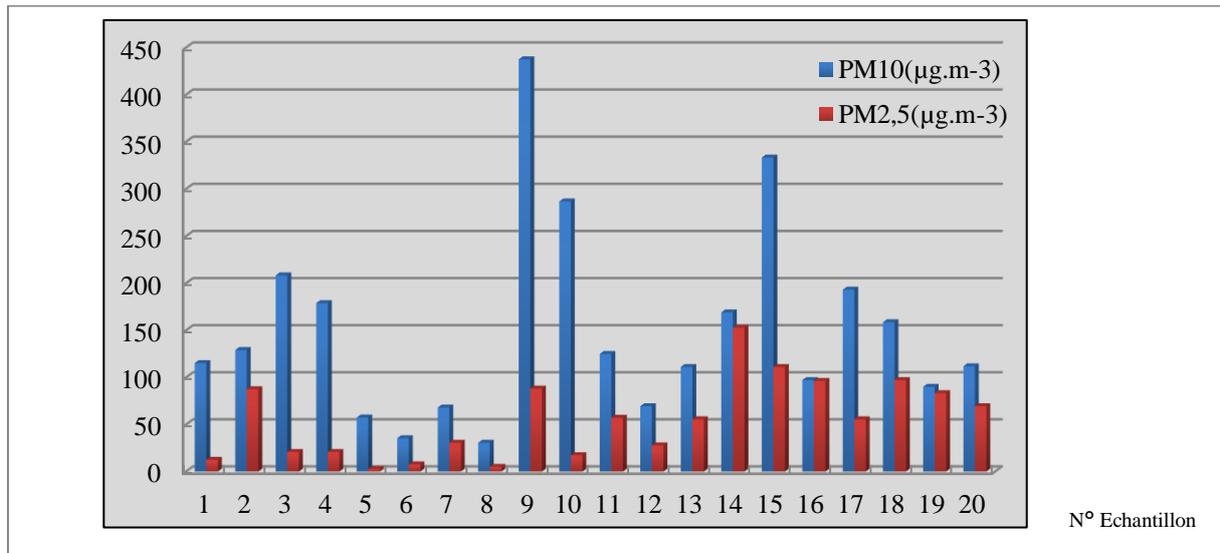


Figure 28. Evolution des concentrations journalières des PM_{10} , $PM_{2,5}$

Les concentrations de PM_{10} et $PM_{2,5}$ sont comprises entre 30 et $333\mu\text{g.m}^{-3}$ et entre 3 et $153\mu\text{g.m}^{-3}$ avec des moyennes de 150 et $55\mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement. Les résultats obtenus montrent que les teneurs journalières en PM_{10} et $PM_{2,5}$ varient dans une large gamme. Cette variation est liée à la fois aux fluctuations dans l'intensité des sources émettrices et aux influences naturelles (vents de sable, feux de biomasse) et météorologiques. On remarque que les teneurs en PM_{10} sont en moyenne deux à trois fois plus élevées que celles des $PM_{2,5}$. Cet écart signifie que les particules grossières sont prédominantes.

Les concentrations moyennes obtenues sont supérieures à la valeur limite algérienne de $80\mu\text{g.m}^{-3}$ applicable aux particules fines sur un an. Les valeurs guides annuelles de l'OMS applicables aux PM_{10} et $PM_{2,5}$, en l'occurrence 20 et $10\mu\text{g.m}^{-3}$ sont toutes les deux largement dépassées.

La figure 29 illustre l'évolution des concentrations des particules grossières dont le diamètre est compris entre $2,5\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$.

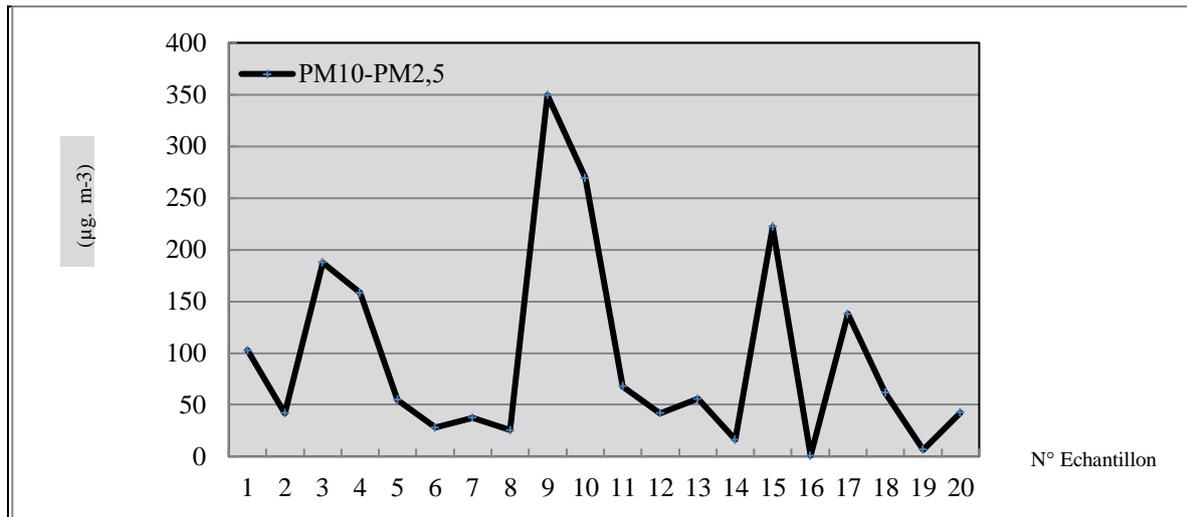


Figure 29. Evolution des concentrations des particules grossières

Les concentrations quotidiennes moyennes des particules grossières sont comprises entre $1\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ et $269\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ avec une moyenne de $95\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Les poussières grossières sont définies comme étant les particules remises en suspension par le trafic. Elles représentent plus de 63% des PM_{10} . Il s'agit d'un mélange de particules naturelles (minéraux, pollens, etc.) et anthropiques (abrasion des pièces mécaniques des véhicules, usure de la chaussée, des garnitures de freins et des pneumatiques, et des travaux voisins du chantier de construction).

De manière générale, la resuspension de poussières contribue pour une part importante à l'émission de métaux dans l'air, en particulier pour les éléments Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V et Zn.

I.1.3. Influence des paramètres météorologiques

I.1.3.1. Conditions météorologiques du site

La rose des vents qui représente la distribution des fréquences des classes de vent est illustrée dans la figure 30.

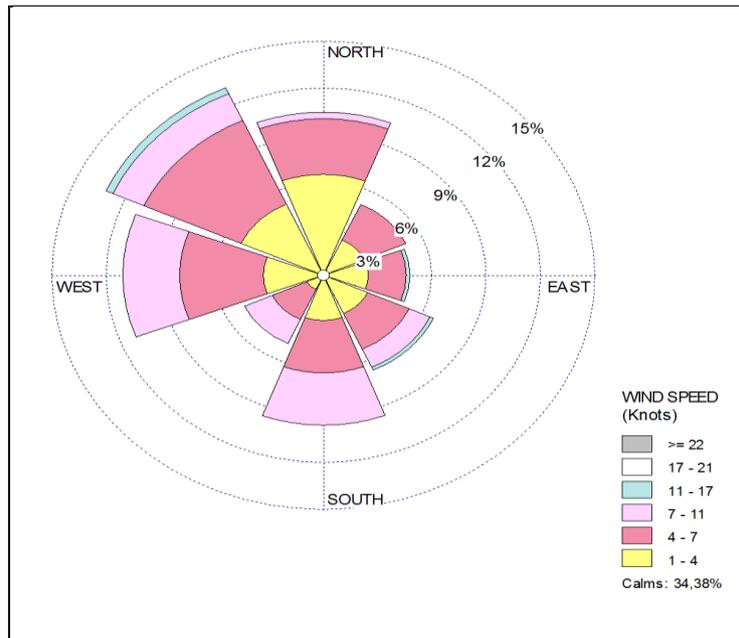


Figure 30. Rose des vents correspondant à la période des prélèvements

Les vents dominants sont de nord-ouest avec une fréquence de 13,12% et de l'ouest avec une fréquence de 11,04 %. Nous constatons que ces vents sont moyennement faibles étant donné que leur vitesse se trouve dans l'intervalle : 0,5-5,7 m/s. L'intervalle des vents calmes est inférieur à 0,5 m/s ; ces vents représentent 34,4% du temps.

I.1.3.2. Contribution de la direction du vent aux concentrations des particules

L'effet de la direction du vent sur les poussières a été l'objet d'une étude faite par Qin et Oduyemi en 2003. Cette étude a permis d'identifier la direction des sources principales responsables des concentrations de polluant à Dundee en comparant les contributions moyennes de chaque secteur de vent ($M_i \times P_{ij}$) aux concentrations ($\sum M_i$) avec les fréquences moyennes du vent. Si la contribution moyenne d'un secteur de vent donné est supérieure à la fréquence moyenne du vent dans ce secteur donc les sources se trouvant dans ce secteur exercent une forte influence dans cette direction. A l'inverse, ces sources exercent une faible influence dans cette direction si la contribution moyenne du vent est inférieure à la fréquence moyenne du vent dans ce secteur.

Les contributions moyennes des secteurs de vent aux concentrations de polluants peuvent être calculées comme suit:

$$E_j = \frac{\sum M_i P_{ij}}{\sum M_i} \quad (1)$$

Où E_j (%) est la contribution moyenne du secteur de vent j (1 à 8)

M_i est la concentration du polluant de l'échantillon i

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

P_{ij} (%) est la fréquence du secteur de vent j durant la période de prélèvement i

Les contributions moyennes des secteurs du vent aux concentrations des PM_{10} , $PM_{2,5}$ sont reportées dans le tableau 13 ainsi que les fréquences de vent moyennes par secteur correspondantes aux dates de prélèvement.

Tableau 13. Contributions moyennes des secteurs de vent aux concentrations des PM_{10} et $PM_{2,5}$ (%)

	FMV*	Contribution aux PM_{10}	Contribution aux $PM_{2,5}$
N	10,46	13,00	8,89
NE	5	7,72	5,05
E	4,79	9,12	7,82
SE	6,66	11,11	9,82
S	9,59	9,16	13,27
SW	5,41	3,58	4,19
W	11,05	6,71	6,04
NW	13,13	9,11	13,14

*FMV: fréquence moyenne du vent (%)

Pour les PM_{10} , les contributions moyennes issues des secteurs Nord à Sud-Est (40,95%) sont supérieures aux fréquences moyennes du vent dans ces mêmes secteurs qui sont de 26,91%. Pour les $PM_{2,5}$, les contributions moyennes issues des secteurs Nord-Est au Sud (35,96%) sont supérieures à la fréquence moyenne du vent dans ces mêmes secteurs qui est de 26%. Les secteurs Est (Nord au Sud) renferment essentiellement des zones résidentielles. L'origine des PM_{10} et $PM_{2,5}$ est donc liée probablement aux activités domestiques (chauffage en particulier) et surtout aux travaux du chantier de construction d'un bloc de laboratoires de recherche au sein de la faculté des sciences de la terre ayant coïncidé avec la période des prélèvements. Ce bloc se situe à 230 m du site de prélèvement dans le secteur Est-Sud-Est.

I.2. Effets de la composition de la solution de minéralisation sur les taux de récupération des éléments analysés

I.2.1. Les résultats de référence

Les figures 31 et 32 présentent les résultats obtenus avec la technique de digestion complète P4 et grâce à l'analyse par ICP-MS des éléments Cu, Pb, V, Zn, Ti, Mn, Ni et Sr et par ICP-AES des éléments Al, Ba, Ca, Mg, Fe, K et Na.

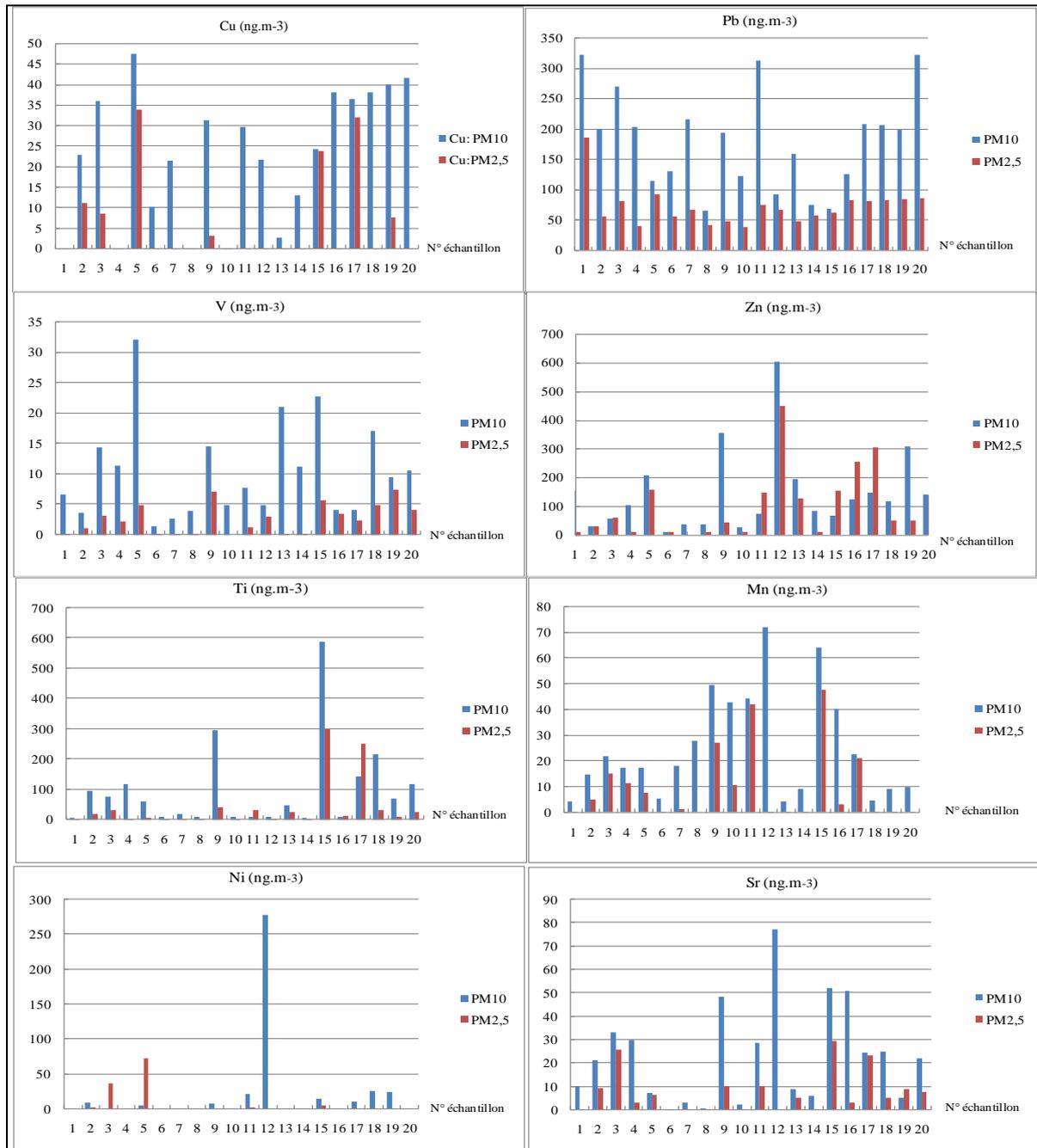


Figure 31. Concentrations des éléments traces analysés par ICP-MS

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations



Figure 32. Concentrations des éléments majeurs analysés par ICP-AES

Afin de valider les résultats obtenus par cette technique, un matériau de référence (P1633b) a été sélectionné et a subi les mêmes étapes de mise en solution et d'analyse que les échantillons de PM₁₀ et PM_{2,5}. Ce matériau renferme des cendres volantes à haute teneur en Si et Al. Les résultats obtenus sont comparés avec les valeurs de référence pour ce matériau (Tableau 14). Si on accepte arbitrairement une marge d'erreur de 20%, les valeurs mesurées

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

sont acceptables en comparaison avec les valeurs de référence, les taux de récupération étant compris entre 90-118% pour tous les éléments analysés sauf le Na dont la valeur mesurée est surestimée avec un taux de récupération de 125% dû à une éventuelle contamination.

Tableau 14. Concentrations mesurées et concentrations de référence des éléments métalliques contenus dans le matériau de référence P1633b

Élément	Valeurs de référence	Valeurs mesurées	Taux de récupération R
Al	15,05	15,90	103%
Ba (%)	0,0709	0,08	112%
Ca (mg/kg)	1,51	1,82	118%
Mg (mg/kg)	0,482	0,55	111%
Fe (mg/kg)	7,78	8,79	110%
K (mg/kg)	1,95	2,24	112%
Na (mg/kg)	0,201	0,36	125%
Ti (%)	7910	8474,54	105%
V (%)	295,7	305,20	101%
Mn (%)	131,8	122,69	91%
Ni (%)	120	114,48	93%
Cu (%)	112,8	131,77	114%
Zn (%)	210	253,33	118%
Sr (%)	1041	954,02	90%
Pb (%)	68,2	66,00	95%

I.2.2. Etude comparative entre la technique de digestion totale P4 et les techniques de digestion partielle P2 et P3

Les éléments Ca, Mg, Na, Zn contenus dans les solutions obtenues avec les deux techniques d'extraction partielle P2 et P3 ont été analysés par la spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF), tandis que les éléments Pb et Cu l'ont été par la polarographie impulsométrique. Les résultats obtenus sont comparés avec les résultats de référence propres à la méthode P4 (Fig. 33).

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

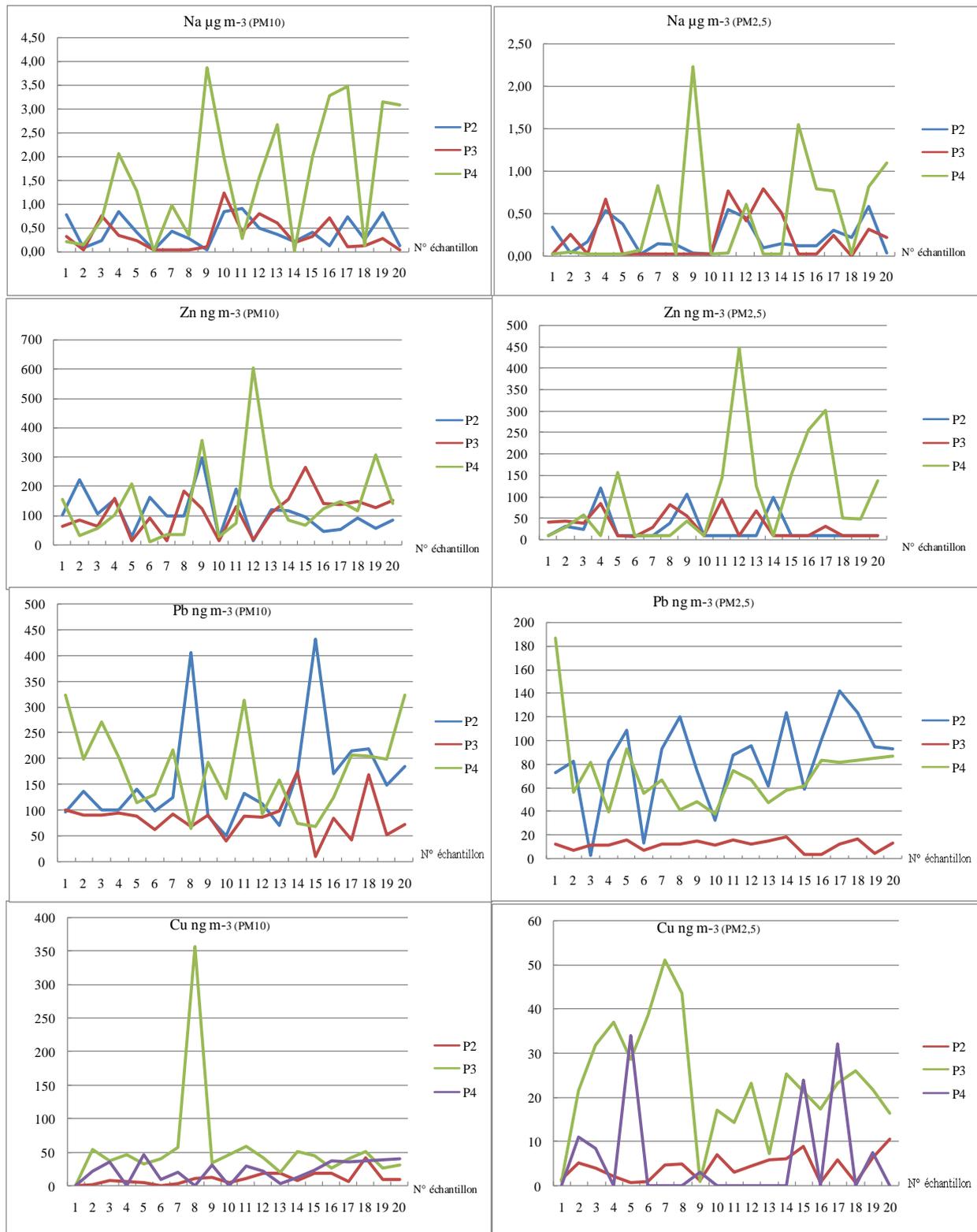


Figure 33. Comparaison des teneurs atmosphériques en Ca, Mg, Na, Zn, Pb et Cu obtenues avec les techniques d'extraction P2, P3 et P4

La comparaison entre les résultats obtenus avec les trois protocoles d'extraction utilisés révèle des écarts plus ou moins importants selon l'élément et l'échantillon considéré. Les

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

concentrations moyennes des éléments Ca, Mg, Na, Zn, Cu et Pb contenus dans les quarante échantillons de PM₁₀ et PM_{2,5} sont comparées avec les concentrations moyennes de référence (Fig. 34) pour calculer les ratios en pourcentage entre les techniques d'extraction partielle P2 et P3 et la technique d'extraction de référence P4 (Tableau 15). Les deux techniques d'extraction partielle P2 et P3 présentent une efficacité plus ou moins similaire pour les éléments Mg, Na et Zn avec des ratios moyens très proches les uns des autres. Mg a bien été récupéré par les techniques P2 et P3 avec des ratios moyens de 96-114%. P2 et P3 s'avèrent moins efficaces pour Zn avec des ratios moyens de 67-71%. Na a été très peu récupéré avec des ratios moyens de 32-28%. Pour Ca et Cu, les résultats obtenus avec les deux protocoles d'extraction partielle P2 et P3 sont nettement surestimés suite à une éventuelle contamination des échantillons. L'efficacité d'extraction du Pb est meilleure avec P2 (97%) en comparaison avec P3 (39%). Cet élément est mieux récupéré en utilisant l'eau régale (Pena-Icart et al, 2011 ; Ehi-Ermosele et al, 2012 ; Matthews, 2012).

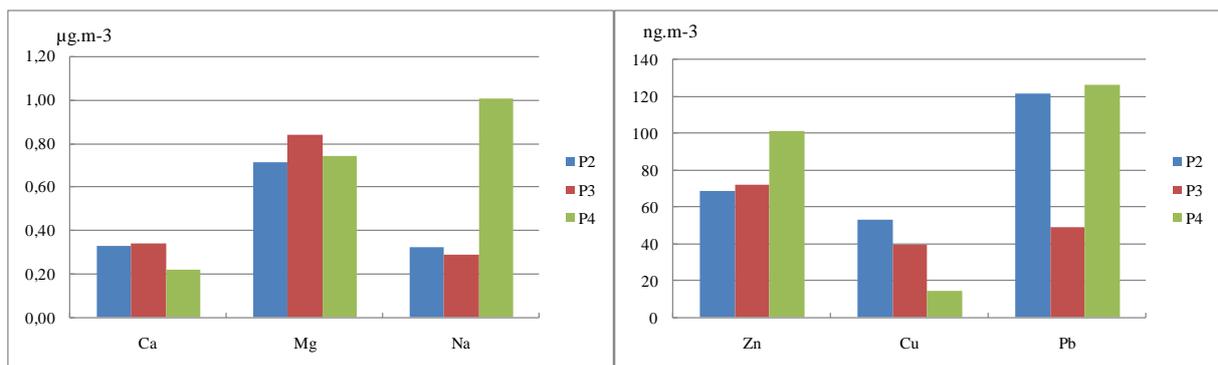


Figure 34. Comparaison entre les concentrations moyennes de Ca, Mg, Na, Zn, Cu et Na obtenues avec les protocoles d'extraction P2, P3 et P4

Tableau 15. Les concentrations moyennes des éléments métalliques contenus dans les échantillons de PM₁₀ et PM_{2,5} obtenues avec les techniques d'extraction P2, P3 et P4 et les ratios entre ces concentrations en pourcentage

Élément	P2	P3	P4	R% (P2/P4)	R% (P3/P4)
Ca	0,33	0,34	0,22	151%	157%
Mg	0,71	0,84	0,74	96%	114%
Na	0,32	0,29	1,01	32%	28%
Zn	68	72	101	67%	71%
Cu	53	40	14	365%	274%
Pb	122	49	126	97%	39%

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

La figure 33 ne reflète pas clairement les tendances mises en avant par le tableau 16. L'ordre des concentrations journalières des éléments métalliques varie différemment au gré des prélèvements. Les raisons de l'absence de concordance entre ces résultats tiennent aux facteurs suivants :

- ✓ La faible masse des échantillons augmente le risque de perte et de contamination.
- ✓ Les techniques d'extraction partielles P2 et P3 ont été réalisées avec des conditions opératoires différentes de celles de la technique d'extraction de référence P4 (verrerie, réactifs, plaque chauffante, etc.).
- ✓ Les solutions obtenues avec P2 et P3 ont été analysées par les deux techniques suivantes: l'absorption atomique à flamme et la polarographie tandis que les solutions obtenues avec P4 ont été analysées par ICP-MS et ICP-AES qui sont des techniques d'analyse beaucoup plus sensibles et plus adaptées à la mesure de concentrations d'éléments métalliques très faibles.

Afin de remédier à tous ces inconvénients, la même étude a été refaite en utilisant un collecteur de PM₁₀ de haut débit pour les raisons suivantes :

- Les filtres en fibre de quartz utilisés dans ce cas possèdent les dimensions de 20 cm x 25 cm et le débit d'aspiration du moteur (1,1 m³/min-1,7 m³/min) permettent d'augmenter la masse des poussières de manière significative (d'un facteur de l'ordre de 10⁴)
- Les échantillons ont été soumis aux mêmes techniques d'extraction dans les mêmes conditions opératoires et aux mêmes techniques d'analyse pour une comparaison plus objective.

Chapitre II. 2^{ème} campagne de mesure des poussières fines

La deuxième campagne de mesure des poussières fines s'est étalée du 15/01/2015 au 12/03/2015, période durant laquelle dix échantillons de PM₁₀ ont été prélevés par un collecteur à haut débit. Cinq matériaux de référence riches en matière minérale (NIST 1633b, SRM 1648, NAT-7, SO-2 et SO-4) ont aussi fait l'objet des mêmes tests de digestion.

Les cinq protocoles d'extraction (symbolisés par P1, P2, P3, P4 et P5 et décrits dans la section II.1. de la partie « Matériels et méthodes ») ont été testés sur les échantillons de PM₁₀ et les matériaux de référence. Ces procédures ont été légèrement modifiées selon les conditions du laboratoire. En effet, les protocoles ont été réalisés dans des récipients en téflon dans tous les cas, même lorsque HF (qui peut libérer en quantité importante des éléments propres à la verrerie au sein des solutions) n'a pas été utilisé et ceci dans le but d'harmoniser les conditions opératoires de digestion. Par conséquent, le temps de digestion et la température de chauffage des solutions ont été adaptés aux récipients en téflon qui sont moins conducteurs de chaleur que le verre. Tous les tests d'extraction ont été dupliqués en découpant deux disques circulaires de 25 mm de diamètre pour chacun des dix filtres de PM₁₀. Les matériaux de référence ont également fait l'objet de deux tests d'extraction. Les filtres blancs ont été traités exactement comme les échantillons dans chaque protocole d'extraction et les valeurs des blancs ont été soustraites des concentrations des éléments. Toutes les solutions obtenues après la mise en solution des PM₁₀, des matériaux de référence et des filtres vierges ont ensuite été analysées par ICP-AES pour les éléments Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, V et Zn et par ICP-MS pour les éléments Li, Be, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Hf, Tl, Pb, Bi, Th, U H-REES et L-REES qui incluent: La, Ce, Nd.

II. 1. Mesure des teneurs atmosphériques en PM₁₀

II.1.1. Présentation du site de prélèvement

Pour rappel, dix échantillons de PM₁₀ ont été prélevés du 15/01/2015 au 12/03/2015 dans le même site qui a fait l'objet de la première campagne, en l'occurrence le campus universitaire "Zouaghi Slimane" à l'aide d'un préleveur à haut débit (Tisch Environmental, TE 6070). La durée des prélèvements a été de 24 h. Les filtres utilisés, en microfibres de quartz (20 cm x 25 cm), ont été soumis à une dessiccation avant et après prélèvement pendant 24 heures.

II.1.2. Evolution des concentrations des PM₁₀

Les teneurs atmosphériques journalières des échantillons de PM₁₀, ainsi qu'un résumé statistique des résultats sont présentés dans la figure 35. Les résultats obtenus montrent que les niveaux journaliers des PM₁₀ varient considérablement, de 14 µg.m⁻³ à 99 µg.m⁻³ avec une valeur moyenne de 44 µg.m⁻³.

Les concentrations moyennes des PM₁₀ sont élevées et représentent presque le double de la concentration moyenne annuelle recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (25 µg.m⁻³). Les concentrations journalières des PM₁₀ varient dans une large gamme reflétant les variations des apports des émissions naturelles (principalement les poussières désertiques), anthropiques, résidentielles et des travaux de chantier. Les variations des apports naturels et anthropiques impactent la composition des échantillons et l'efficacité des techniques d'extraction. En effet, les faibles concentrations de PM₁₀ reflètent souvent une faible charge minérale, et une contribution relativement plus élevée de sulfates, de nitrates et de matière organique, composés qui sont facilement dissous dans les mélanges contenant HNO₃, H₂O₂ ou HCl. Cependant, les échantillons chargés de poussières désertiques ou de PM₁₀ issus du trafic routier sont caractérisés par une composition riche en silicate d'aluminium qui nécessite l'utilisation de HF pour une récupération efficace des éléments métalliques.

La concentration moyenne des échantillons de PM₁₀ prélevés lors de la deuxième campagne de mesure (du 15/01/2015 au 13/03/2015) est en moyenne deux fois plus faible que celle des échantillons de PM₁₀ prélevés lors de la première campagne de mesure (du 05/04/2012 au 08/01/2013). Cela s'explique par la contribution des travaux liés au chantier de construction d'un bloc de laboratoires de recherche au sein de la faculté des sciences de la terre.

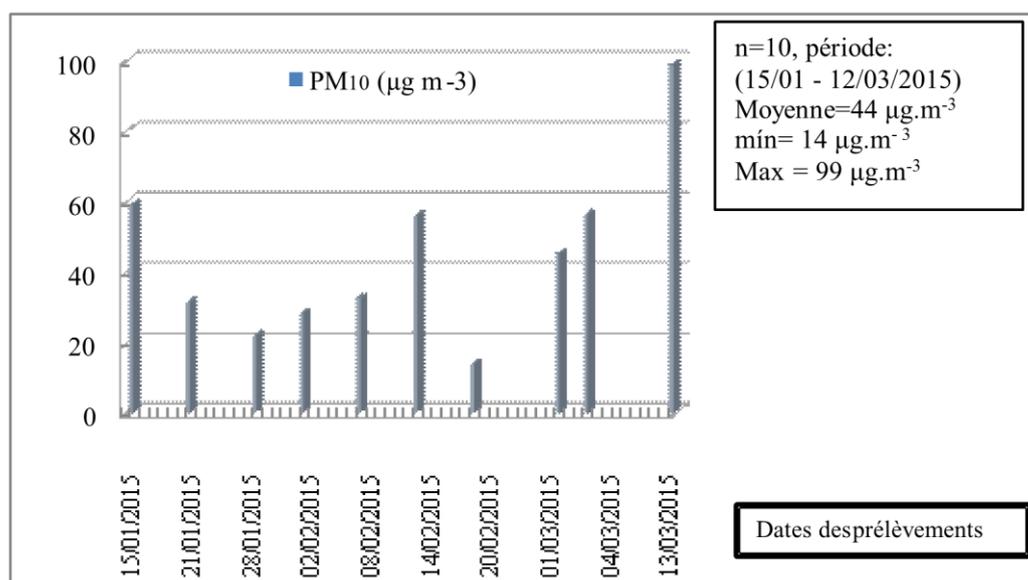


Figure 35. Concentrations journalières des PM₁₀

II.2. Pourcentages de récupération des éléments majeurs et traces contenus dans les matériaux de référence

Les concentrations des éléments obtenus après extraction et analyse des différents matériaux de référence ont été comparées en utilisant les cinq procédures décrites dans la section II.1 de la partie « Matériels et méthodes ». La liste des éléments certifiés / 'pour information' pour chaque matériau de référence est présentée dans le tableau 16. Au total, 36 éléments ont été analysés par ICP-AES et ICP-MS à des fins de comparaison avec des données certifiées ou «pour information» pour les matériaux de référence: Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti, V, Zn, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Cd, Sb, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Hf, Tl, Pb, Th. La figure 37 indique les taux de récupération calculés pour les éléments figurant au tableau 17 pour les différentes procédures appliquées. L'approche la plus communément utilisée pour mesurer l'efficacité d'une technique d'extraction consiste à estimer les taux de récupération des éléments contenus dans les matériaux de référence présentant une composition et une structure similaires à celles des échantillons réels (Celo et al, 2010). Avant d'interpréter les différences observées entre les cinq procédures d'extraction, il est utile de rappeler les composés ciblés par chaque solution d'extraction. Les procédures P1 et P4 utilisent HF pour permettre la détermination de la totalité des éléments analysés (Bettinelli et al, 2000). L'eau régale (P2) est fréquemment utilisée pour l'extraction de métaux liés à différentes matrices environnementales, mais elle ne permet pas de dissoudre les minéraux résiduels, c'est-à-dire, ceux qui contiennent les silicates d'aluminium et les oxydes résistants (Querol et al, 2001 ;

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

Bettinelli et al, 2000). L'ajout de H₂O₂ dans la solution P3 et HClO₄ dans la solution P4 permet l'extraction de la phase oxydable (ex : les sulfures et matières organiques) (Grotti et al, 2002). HNO₃ est généralement ajouté à H₂O₂ (P5) pour permettre la minéralisation et la dissolution de matrices riches en matières organiques (Hoenig, 2001). Le chauffage par micro-ondes utilisé dans la méthode P5 est largement utilisé pour ses avantages en termes de rapidité et de simplicité (Skoog et al, 2014). La méthode P5 est conforme à la norme européenne utilisée pour la détermination de Pb, Cd, As et Ni contenus dans les PM₁₀ et a fait l'objet de plusieurs études récentes (Arruti et al, 2010 ; Canepari et al, 2009 ; Perrino et al, 2011 ; Skoog et al, 2014). L'incapacité d'un mélange de réactifs (en l'absence de HF) de décomposer complètement un échantillon ne peut être compensé par aucun dispositif de chauffage (Hoenig, 2001). Étant donné que les matrices utilisées dans les matériaux de référence sont de nature différente, les différences observées entre les cinq procédures d'extraction varient, comme prévu, assez largement d'un matériau à un autre.

II.2.1. Le matériau de référence P1633b

Ce matériau est principalement un matériau aluminosilicaté car il est constitué de cendres volantes riches en Si et Al. Ce matériau de référence fournit les concentrations de 21 éléments certifiés et 15 éléments supplémentaires, non certifiés (pour information). L'efficacité d'extraction obtenue avec les procédures P1 et P4 en ce qui concerne ce matériau de référence est très satisfaisante avec des rendements d'extraction des éléments allant de 78% à 111% pour P1 et de 97% à 117% pour P4. Zn atteint un taux de récupération de 127% pour P4, probablement en raison d'une éventuelle contamination de l'échantillon. Les taux de récupération ont été également bons pour les éléments traces pour les deux procédures et les valeurs supérieures à 120% ont été considérées comme résultant d'une contamination. Les concentrations ont été surestimées pour les éléments suivants : Cd pour P1 et Se, Cd, Gd pour P4. Les taux de récupération les plus bas obtenus pour P1 et P4 sont de 57-74% pour Cs. L'absence de HF dans les mélanges acides de P2, P3 et P5 n'a pas permis la libération des éléments liés aux silicates (Querol et al, 2001 ; Castilho et al, 2012 ; Nguyen et al, 2005) et peut expliquer les faibles taux de récupération pour la majorité des éléments majeurs et traces par les procédures d'extraction P2, P3 et P5. C'est le cas de Al et Ti dont les pourcentages de récupération sont compris dans les gammes de 16 à 23% et de 19 à 29% respectivement. Les mêmes éléments ont été récupérés avec des taux plus élevés par P1 et P4 (78% et 99% respectivement pour Al) et (93% et 98% respectivement pour Ti). Sc, Cr, Rb, Cs, L-REE, Hf et Th ont été faiblement récupérés avec P2, P3 et P5 à des taux <40%, alors que ces éléments ont été extraits plus efficacement avec P1 et P4. Un autre groupe d'éléments, généralement

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

présents en forte proportion dans la fraction aluminosilicatée est constitué de Ba, Mg, Sr, V, Be, Co, Ni, Cu, Y, H-REE, Tl, Pb et U. Ces éléments ont été récupérés par P2, P3 et P5 à des taux allant de 30 à 60%. Enfin, si Ca, Fe, Na, P, Se et Cd ont été récupérés avec P2, P3 et P5 à des rendements supérieurs à 60%, ils l'ont été encore mieux par P1 et P4. Les rendements de récupération de S ont varié de 98% à 117% pour toutes les procédures. Toutes les méthodes ont semblé efficaces pour l'extraction de As (80% -98%) sauf P5 (28%). En effet, P2 et P3 renferment du Cl dont l'effet d'interférence majorant est connu, ce qui n'est pas le cas de P5. la procédure P5 a été beaucoup moins efficace que P2 et P3 pour: Se, Cd, HREEs, Tl et Pb. La procédure d'extraction P3 a été plus efficace pour presque tous les éléments en comparaison avec P2, à l'exception de As (-9%) et Tl (-7%). Hormis ces cas, P2, P3 et P5 ont montré une efficacité comparable.

I.2.2. Le matériau de référence UPM 1648a

Ce matériau de référence est constitué de particules urbaines. Il fournit des données certifiées pour 22 éléments et des données non certifiées pour 4 éléments. Comme prévu, les procédures P1 et P4 se sont avérées les plus efficaces, P4 étant légèrement plus efficace que P1 pour 65% des éléments. Les taux de récupération de Cr avec P1 et P4 n'ont atteint que 25% et 47% respectivement. Pour le reste des éléments étudiés, les taux ont varié de 69 à 103% pour P1 et de 60 à 111% pour P4. En ce qui concerne les techniques d'extraction partielle P2, P3 et P5, les taux de récupération ont été inférieurs à 47% pour K, Ti, Cr, Sc, Rb, Sb, Cs, la plupart des REE (Rare Earth Elements) et Th; ces éléments sont principalement liés aux minéraux aluminosilicatés. La méthode P3 a été plus efficace que la méthode P2 pour 80% des éléments avec des différences allant de 1% à 39%. L'addition de H₂O₂ a permis une récupération très satisfaisante: Fe (80%), Mg (77%), Mn (85%), Zn (86%), V (73%), Cd (77%) et Pb (73%). Les procédures P5 et P3 ont été plus ou moins comparables car, pour 72% des éléments, les différences ont été inférieures ou égales à 20%.

II.2.3. Le matériau de référence NAT-7

Cet échantillon de poussière urbaine n'est pas un matériau certifié, mais il fournit des concentrations de référence pour 15 éléments à partir d'un exercice d'intercalibration. Des valeurs surestimées ont été observées pour Ca et Zn avec les cinq procédures d'extraction indiquant l'inexactitude des valeurs de référence indiquées. Une récupération relativement faible, inférieure à 70% a été observée pour Ti, Cr, Ni et Cu avec P1 et pour Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Sb et Pb avec P4. Les deux procédures ont révélé l'efficacité attendue pour les éléments restants. Ti, Cr et Sb ont été faiblement récupérés par les procédures d'extraction partielle P2, P3 et P5 avec des taux de récupérations inférieures à 41%. Al, Ni et Cu ont également été

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

faiblement récupérés par les mêmes méthodes avec des taux allant de 8% à 63%. Ces procédures se sont avérées plus efficaces pour Mn et V avec des taux de récupération supérieurs à 80%. Les procédures P1 et P4 ont été nettement plus efficaces par rapport aux méthodes P2, P3 et P5 pour les éléments mentionnés ci-dessus. La procédure P3 était plus efficace que P2 pour tous les éléments présents dans ce matériau. Les différences entre P2 et P3 ont varié de 9% à 73%. Les taux de récupération de Fe, Mn, V, Cu, Cd et Tl ont varié de 72% à 113%. Avec P3, les rendements de P5 ont été légèrement plus élevés (de 9 à 13%) pour Al (63%) et K (74%) (les différences ont atteint 12% et 13% respectivement) et plus faibles (de 19 à 44%) pour Cr, Co, Cu, Sb et Ni.

II.2.4. Le matériau de référence SO-2

C'est un échantillon de sol avec des teneurs élevées en minéraux ; il contient des valeurs de concentrations certifiées pour 19 éléments. Des taux de récupération très élevés ont été obtenus par la procédure d'extraction P1 et dans une moindre mesure par P4 pour presque tous les éléments. Le rendement de récupération de Cr a atteint 54% avec P1, tandis que les taux de récupération de Cr, Co et Ni ont atteint 50-57% avec P4. Pour le reste des éléments, les taux de récupération ont varié de 73 à 123% avec P1 et de 62 à 106% avec P4. Les procédures d'extraction partielle P2, P3 et P5 se sont avérées moins efficaces comme prévu atteignant des taux de récupération inférieurs à 36% pour Al, Ca, K, Ti, Ba, Na, Sr, Co, Se et Pb et légèrement plus efficaces pour Cr, Fe, Mg et Mn, tandis que V et Zn ont été bien récupérés à des taux compris entre 48% et 93%.

La procédure P2 a été la moins efficace puisque des taux de récupération très bas ont été obtenus pour Ba (4%), Na (3%), Sr (3%), Cr (4%), K (2%), Ti (5%) et Rb (3%) tandis que le reste des éléments ont été récupérés à des taux compris entre 16% et 70%. P3 a été plus efficace que P2 (avec des différences comprises entre 4% et 68% et une moyenne de 21%).

La procédure P5 peut être classée comme intermédiaire entre P2 et P3. Comme H₂O₂ accélère l'oxydation des matières organiques présentes dans l'échantillon, la procédure P5 s'est avérée logiquement plus efficace que P2. La dissolution de la fraction organique dans P5 l'a emporté sur la dissolution de la fraction inorganique par HCl présent dans P2. Cependant, la procédure P5 a été moins efficace que P3 pour 78% des éléments.

II.2.5. Le matériau de référence SO-4

Ce matériau de référence est également un échantillon de sol avec une teneur élevée en minéraux ; il assure des valeurs de concentration certifiées pour 17 éléments. La comparaison entre les différentes procédures d'extraction appliquées au matériau de référence SO-4 a montré de nouveau la performance supérieure de P1 et P4, sauf pour Tl (le taux de

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

récupération avec les deux procédures a atteint seulement 29%) et Ni (les taux de récupération ont atteint 26% et 46% avec P1 et P4 respectivement). Na, Co, Cu, Pb et Ti ont été faiblement récupérés avec P4 qui a atteint des rendements allant de 40% à 55%. P1 a été plus efficace que P4 pour tous les éléments à l'exception de Ca, Cr et Ni. P5 a été nettement plus efficace que P2 pour la majorité des éléments, avec une différence moyenne de 26% allant de 1 à 52%. Les méthodes P2, P3 et P5 ont montré une faible efficacité d'extraction pour K, Na, Ti, Cr et Tl atteignant des taux de récupération inférieurs à 38%. D'autre part, Ca, Fe, Mg, Mn, P et Zn ont été relativement bien récupérés avec les procédures d'extraction partielle P2, P3 et P5 à des taux de récupération allant de 45 à 100%. Il s'ensuit que des rendements d'extraction plus élevés ont été obtenus avec le matériau de référence SO-4 par rapport au matériau SO-2. Les deux échantillons sont des échantillons de sol mais ils ne possèdent pas nécessairement des caractéristiques de composition identiques en termes de minéralogie et de composition chimique. L'ajout de H₂O₂ dans la procédure P3 a amélioré la récupération des éléments du matériau de référence SO-4 à des taux qui ont varié de 8 à 104%. L'ajout de H₂O₂ dans P3 a permis une amélioration de la capacité de dissolution de l'eau régale et a accéléré l'oxydation de la matière organique présente dans l'échantillon (Skoog et al, 2014).

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

Tableau 16. Valeurs certifiées et non certifiées (pour information seulement*) des éléments majeurs et traces contenus dans les cinq matériaux de référence

Elément	Unité	NIST-1633b	NIST-1648a	NAT-7	SO-2	SO-4
Al	%	15.05	3.43	3.57*	8.07	5.46
Ba	mg kg ⁻¹	709	-	-	966	-
Ca	%	1.51	5.84	2.38*	1.96	1.11
Fe	%	7.78	3.92	5.44*	5.56	2.37
K	%	1.95	1.06	0.99*	2.45	1.73
Mg	%	0.482	0.813	-	0.54	0.56
Mn	mg kg ⁻¹	131	790	658*	720	600
Na	%	0.201	0.424	-	1.9	1
P	mg kg ⁻¹	2300*	-	-	3000	900
S	%	0.208	5.51	-	-	-
Sr	mg kg ⁻¹	1041	215	-	340	170
Ti	%	0.791	0.402	0.25*	0.86	0.34
V	mg kg ⁻¹	295	127	99.9*	64	90
Zn	mg kg ⁻¹	210*	4800	1887*	124	94
Sc	mg kg ⁻¹	41*	-	-	-	-
Cr	mg kg ⁻¹	198	402	424*	16	61
Co	mg kg ⁻¹	50*	17.9	14.9*	9	11
Ni	%	120	81.1	250*	8	26
Cu	mg kg ⁻¹	112	610	1616*	7	22
As	mg kg ⁻¹	136	115.5	23.43*	-	-
Se	mg kg ⁻¹	10	28.4*	-	-	-
Rb	mg kg ⁻¹	140*	51	-	78	-
Cd	mg kg ⁻¹	0.78	73.7	-	-	-
Sb	mg kg ⁻¹	6*	45.4	192*	-	-
Cs	mg kg ⁻¹	11*	3.4*	-	-	-
La	mg kg ⁻¹	94*	39*	-	-	-
Ce	mg kg ⁻¹	190*	54.6	-	-	-
Nd	mg kg ⁻¹	85*	-	-	-	-
Sm	mg kg ⁻¹	20*	4.3*	-	-	-
Gd	mg kg ⁻¹	13*	-	-	-	-
Dy	mg kg ⁻¹	17*	-	-	-	-
Hf	mg kg ⁻¹	6*	-	-	-	-
Tl	mg kg ⁻¹	5.9*	-	-	-	-
Pb	mg kg ⁻¹	68	6550	639*	21	16
Th	mg kg ⁻¹	25.7	-	-	-	-
U	mg kg ⁻¹	8	-	-	-	-

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

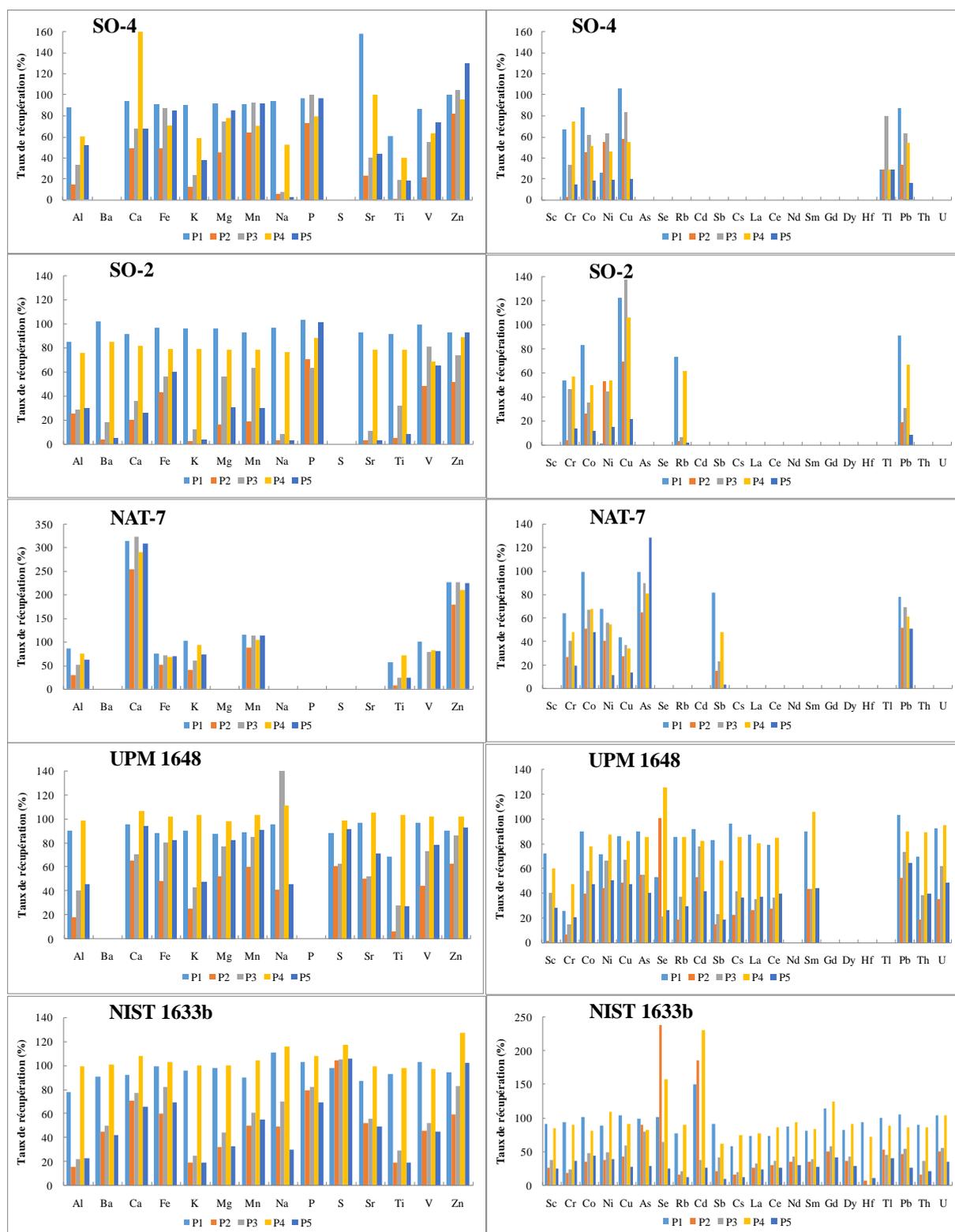


Figure 36. Taux de récupération (%) des éléments majeurs et traces contenus ans les cinq matériaux de référence et obtenus avec les techniques d'extraction P1, P2, P3, P4 et

P5

II.2.6.Observations générales relatives aux matériaux de référence

Comme prévu, les différences entre les taux d'extraction obtenus en utilisant les différentes méthodes d'extraction ont largement varié selon les éléments ciblés par les matériaux de référence et leurs propriétés physico-chimiques. La figure 37 présente les taux de récupération moyens des éléments majeurs et traces dans les matériaux de référence NIST 1633b, UPM 1648 NAT-7, SO-2 et SO-4 avec les différentes procédures d'extraction. Si on suppose que les incertitudes des résultats d'analyse ne dépassent pas 20%, on ne pourra pas considérer comme surestimées les valeurs comprises entre 100% et 120%, ou considérer comme sous-estimées les valeurs comprises entre 80% et 100%. Les procédures d'extraction totales P1 et P4 se sont avérées très efficaces, avec des taux de récupération moyens allant de 82% à 109% pour Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr et As. Les résultats surestimés, probablement dus à une éventuelle contamination, ont été obtenus pour Se, Cd, Gd et Zn avec la procédure P4 (NIST 1633b où les concentrations de Zn sont données à titre indicatif et ne sont pas certifiées), Ca et Zn pour P1 et P4 (NAT-7 où les concentrations de référence ne sont pas certifiées, mais des valeurs moyennes obtenues par un exercice d'intercalibration) et Ca pour P4 (SO-4). Les deux protocoles d'extraction à base de HF ont donné des résultats suffisamment proches des concentrations de référence/"pour information" rapportées pour les matériaux standards analysés NIST 1633b, UPM1648 et NAT-7. Cependant, la procédure P1 a été plus efficace que P4 pour les matériaux standards SO-2 et SO-4 pour presque tous les éléments. Comme prévu, les procédures d'extraction partielle P2, P3 et P5 n'ont pas permis de récupérer le contenu total de la plupart des éléments. Des taux de récupération faibles (inférieurs à 50%) ont été obtenus pour tous les matériaux de référence concernant : Al, Ba, K, Sr, Ti, Sc, Cr, Rb, Sb, Cs, REEs, Hf et Th. Les taux de récupération de Ca, Fe et Mn ont dépassé 49% pour au moins 75% des résultats. Les taux d'extraction les plus élevés, affichant cependant des écarts importants, ont été obtenus pour V (44% -81%), Co (12%-67%), Ni (12%-66%), Cu (14%-70%), As (28%-89%) et Gd (41%-58%), probablement en raison de la différence entre les modes d'occurrence de ces éléments dans les matériaux de référence. A titre d'exemple, V peut être présent dans des oxydes facilement solubles, V(III) pourrait aussi remplacer Al(III) dans les silicates d'aluminium, ce dernier n'étant soluble que lorsque HF est utilisé dans la solution d'extraction. De plus, des résultats relativement bons dépassant 50% ont été observés pour P, S et Zn.

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

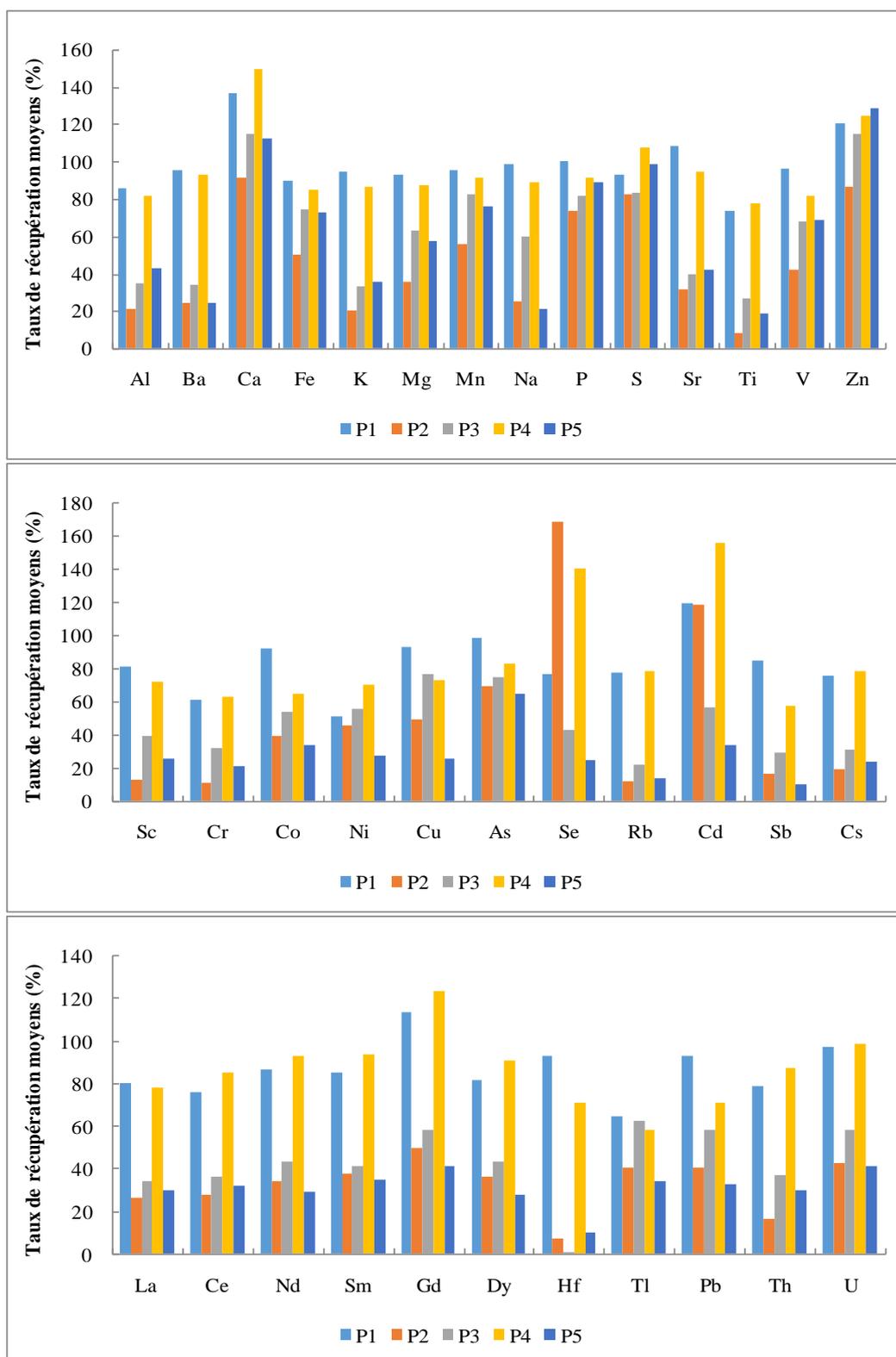


Figure 37. Taux de récupération moyens des éléments majeurs et traces contenus dans les matériaux de référence (valeurs moyennes pour NIST 1633b, UPM 1648, NAT-7, SO-2 et SO-4) avec les cinq procédures d'extraction P1, P2, P3, P4 et P5

II.3. Eléments majeurs et traces contenus dans les échantillons de PM₁₀ et obtenus avec les cinq procédures d'extraction P1, P2, P3, P4 et P5

La figure 38 présente les concentrations moyennes des éléments majeurs et traces contenus dans les dix échantillons de PM₁₀ avec les cinq procédures d'extraction. Le tableau 17 montre, en outre, une comparaison entre les taux de récupération (%) des différents protocoles vis-à-vis des éléments sélectionnés, en prenant comme référence la concentration moyenne obtenue pour P4, cette méthode étant plus performante que toutes les autres. Les éléments ont été regroupés en tenant compte de l'efficacité d'extraction dans l'ordre décroissant suivant: P4, P1, P3, P5 et P2.

Les concentrations de Be, Sc, Ge, Cs, Tl et Bi ont été inférieures aux limites de détection pour la majorité des échantillons de PM₁₀ avec des concentrations inférieures à 2 ng.m⁻³, ce qui rend difficile la comparaison entre les protocoles P1 à P5. Pour les éléments présents dans les PM₁₀, en quantité plus importante, ce qui est le cas pour des éléments comme Al, Ba, Ca, Sr, Ni, Ti, Cu, Mn, Zn et Pb, P1 et P4 ont conduit à des concentrations similaires, comme prévu, nettement supérieures à celles obtenues par les procédures d'extraction partielle P2, P3 et P5. Les taux de récupération les plus faibles pour P2, P3 et P5 (moins de 30%), comparativement aux résultats obtenus avec P4 ont été obtenus pour Zr et Nb qui sont habituellement présents dans le zircon avec Hf, Th et REE ; le silicate de zirconium est très résistant à l'attaque acide. L'utilisation de HF avec une température et une pression plus élevées pendant la mise en œuvre du protocole P4 a permis de dissoudre ces espèces et cela explique l'inefficacité des techniques partielles vis-à-vis de ces éléments. Les ratios P1/P4 ont varié de 30 à 60% pour Cr et Hf et de 60 à 120% pour Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr, Ti, V, Zn, Li, Cu, Ga, Rb, REE, Pb et Th. Le protocole P4 a été plus efficace que P1 pour tous les éléments à l'exception de V, Co, Cu, Ga, As, Se, Rb, Y, Cd, Sb, REE, Pb, Th et U. Il a été plus efficace que P2 pour presque tous les éléments à l'exception de Se, HREEs et Th. Les ratios P2/P4 ont été inférieurs à 30% pour Al, Ti, Cr, Zr, Sn et Hf ; il ont varié de 30 à 60% pour K, Mg, Sr, Li, Ga, Rb, Y, LREE, Ca, Fe, Mn, Na, P, S, V, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, As, Se, Cd, Sn, Sb, HREEs, Pb, Th et U.

Les rapports P3/P4 ont été inférieurs à 30% pour Al, Ti, Cr, Zr, Sn et Hf ; ils ont varié de 30 à 60% pour Mg, P, Sr, Zn, Li, Ni, Cu, Ga, As, Rb, Y, Nb et LREE et ont dépassé 60% pour Ba, Ca, Fe, K, Mn, Na, S, Ti, Co, Se, Cd, Sb, HREE, Pb, Th et U.

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

Les rapports entre les concentrations moyennes déterminées pour P5/P4 ont été inférieurs à 30% pour P, Ti, Zr, Nb et Hf ;ils ont varié de 30 à 60% pour Al, K, Mn, Sr, V, Cr, Ga, As, Y , Cd et Pb, et ont dépassé 60% pour Ba,Ca, Fe, Mg, Mn, Na, S, Zn, Li, Co, Ni, Cu, Se, Rb, Sn, Sb, RE et Th.

Les concentrations moyennes de V et As obtenues par P3 ont été significativement supérieures à celles obtenues avec les autres procédures d'extraction. Cela peut être dû à une interférence spectrale de Cl-Ar pour ces éléments pendant l'analyse par ICP-MS. Cl a été présent dans la solution d'extraction où l'évaporation de l'acide a été peut être incomplète. Les procédures d'extraction partielle P2, P3 et P5 se sont avérées équivalentes, ce qui est en contradiction avec les résultats observés dans le cas des matériaux de référence où l'ajout de H₂O₂ a amélioré l'efficacité de récupération de l'eau régale. Néanmoins, des différences ont été observées en ce qui concerne P, Zn, Cu, Cr et Sn qui ont été récupérés dans des proportions plus élevées par P2 tandis que Pb a été mieux récupéré par P3.

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

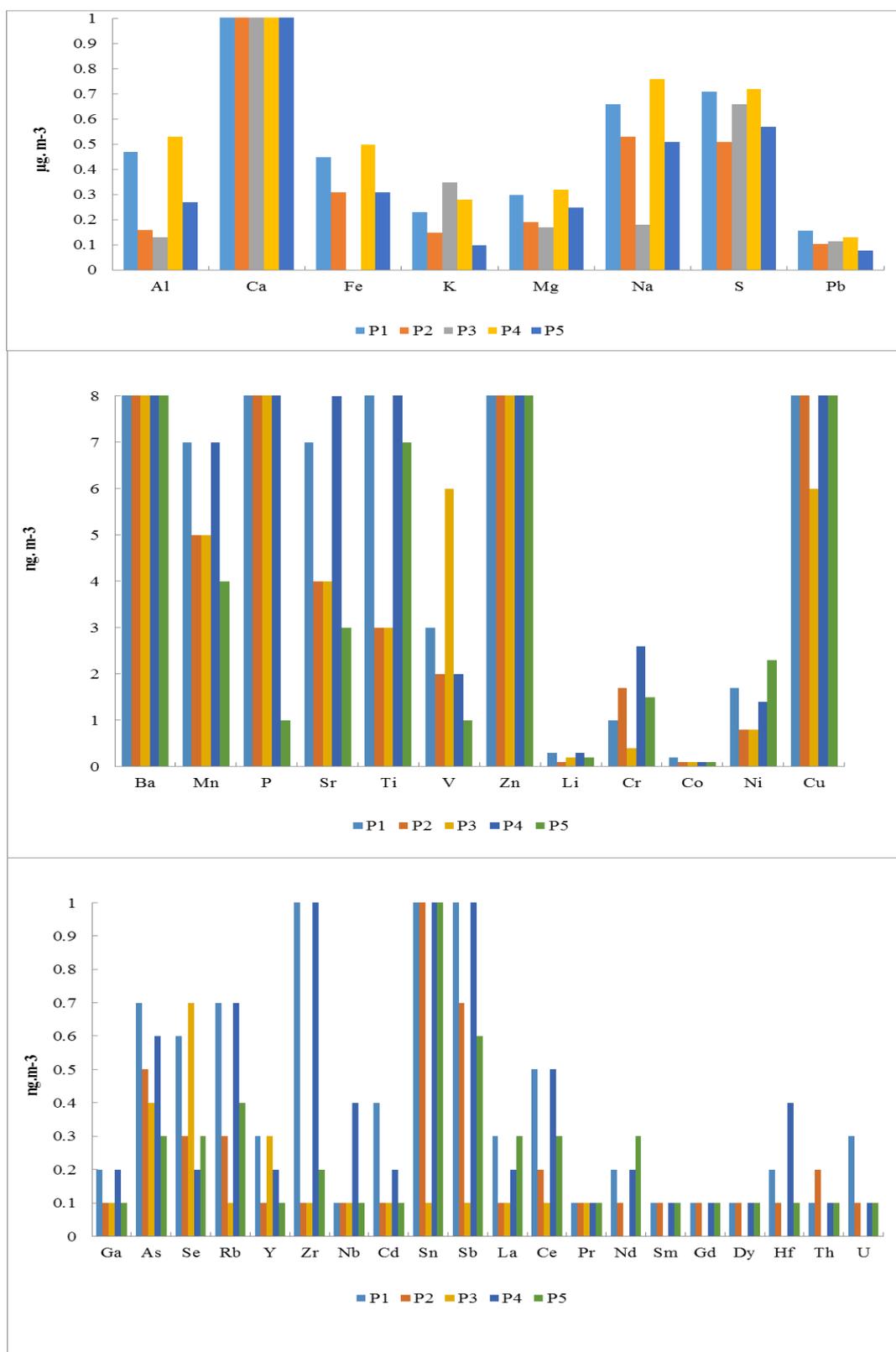


Figure 38. Concentrations moyennes des éléments majeurs et traces contenus dans les PM_{10} et obtenus avec les cinq protocoles d'extraction P1, P2, P3, P4 et P5

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

Tableau 17. Taux de récupération des éléments majeurs et traces en pourcentage pour les échantillons de PM₁₀ obtenus avec P1, P2, P3 et P5 par rapport à ceux obtenus avec P4

	P1/P4	P2/P4	P3/P4	P5/P4	P2/P1	P3/P1	P5/P1	P2/P3	P5/P3	P2/P5
	%									
Al	89	30	24	51	33	27	57	124	213	58
Ca	90	65	69	73	73	78	81	94	105	89
Fe	88	62	69	63	70	78	71	90	91	99
K	84	54	62	36	64	74	43	87	58	150
Mg	93	58	55	78	62	59	83	105	141	74
Na	87	69	86	67	79	99	78	80	78	102
S	98	70	68	79	72	69	81	104	117	89
Ba	94	65	71	63	69	76	67	91	89	103
Mn	90	66	72	48	74	79	53	93	67	138
P	64	79	34	3	124	54	4	230	8	2790
Sr	94	55	54	43	58	57	45	102	80	128
Ti	78	8	9	22	10	12	28	90	238	38
V	113	75	243	42	67	214	37	31	17	180
Zn	85	89	44	107	105	52	125	201	241	83
Li	97	39	59	68	40	61	70	66	114	58
Cr	40	66	16	57	167	40	144	412	355	116
Co	151	63	75	68	42	50	45	85	91	94
Ni	126	62	55	164	49	44	130	111	298	37
Cu	107	60	41	94	56	38	88	149	232	64
Ga	115	59	36	57	51	31	50	164	159	103
As	124	89	703	49	72	569	39	13	7	184
Se	300	144	269	132	48	90	44	53	49	109
Rb	108	39	59	63	36	55	58	65	105	62
Y	126	50	53	48	40	42	38	94	90	105
Zr	20	2	1	2	8	6	11	144	185	78
Nb	29	29	49	26	100	169	87	59	52	115
Cd	206	82	61	54	40	29	26	135	89	152
Sn	140	76	29	96	54	21	68	259	325	79
Sb	160	71	68	65	45	42	40	106	9	111
La	118	36	53	138	30	44	117	68	262	26
Ce	106	39	58	68	37	55	64	67	117	58
Pr	99	87	87	87	88	88	88	100	100	100
Nd	98	44	53	103	45	54	105	83	195	43
Sm	137	134	134	134	98	98	98	100	100	100
Gd	171	163	163	163	96	96	96	100	100	100
Dy	191	163	163	163	85	85	85	100	100	100
Hf	57	28	28	27	48	48	47	100	97	103
Pb	119	79	88	59	66	74	49	90	66	135
Th	103	213	103	103	208	100	100	208	100	208
U	260	91	91	91	35	35	35	100	100	100

Dans le cas des échantillons de PM₁₀, les différences entre les procédures d'extraction partielle ont varié d'une manière ou d'une autre, mais pour près de la moitié des éléments, les concentrations ont été similaires. Cela peut s'expliquer par la différence de la composition des échantillons de PM₁₀ réels par rapport aux matériaux standards. C'est la raison pour laquelle, les études comparatives entre les différentes procédures d'extraction des échantillons réels ne sont pas toujours cohérentes. La figure 39 montre l'impact de la procédure d'extraction sur l'évolution des tendances temporelles de quelques analytes métalliques sélectionnés contenus

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

dans les échantillons de PM₁₀, et dans un certain nombre de cas, les conclusions peuvent être très différentes.

En se basant sur les résultats de cette étude, nous pouvons confirmer que l'utilisation de HF permet d'approcher l'extraction totale des éléments majeurs et traces contenus dans les différents types d'échantillons environnementaux solides. Certains éléments étudiés peuvent être récupérés efficacement (avec des taux de récupération dans le cas des matériaux de référence et des rapports Pi/P4 dans le cas des échantillons réels supérieurs à 75%) avec les mélanges acides P2, P3 et P5 ne contenant pas de HF (Tableau 18). Si le taux de récupération d'un analyte métallique est élevé lorsqu'une procédure d'extraction partielle est utilisée, cela signifie que la proportion d'analyte liée à la fraction minérale résistante (silicate d'aluminium résistant ou oxydes résistants tels que l'anatase ou le rutile, TiO₂) n'est pas élevée. Le tableau 18 confirme la similarité des deux procédures d'extraction partielle P3 et P5 par rapport à 50% des éléments en termes d'efficacité dans le cas des matériaux de référence. Comme mentionné précédemment, la procédure d'extraction P5 est conforme à la méthode européenne EN-14902: 2005 pour la détermination de Cd, Pb, As et Ni contenus dans les PM₁₀. Certes, cette méthode s'est avérée très efficace pour la récupération de ces quatre éléments pour les échantillons qui ont été utilisés pour la certification de cette procédure. Nos résultats démontrent que ce n'est pas le cas lorsqu'ils sont appliqués à l'extraction d'autres éléments ; cet aspect devrait être pris en considération dans les études concernant les particules aéroportées. En outre, il est également important d'évaporer complètement les solutions contenant HCl et HClO₄, car les interférences spectrales dues à certains éléments particuliers tels que As et Se peuvent être sources d'erreurs.

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

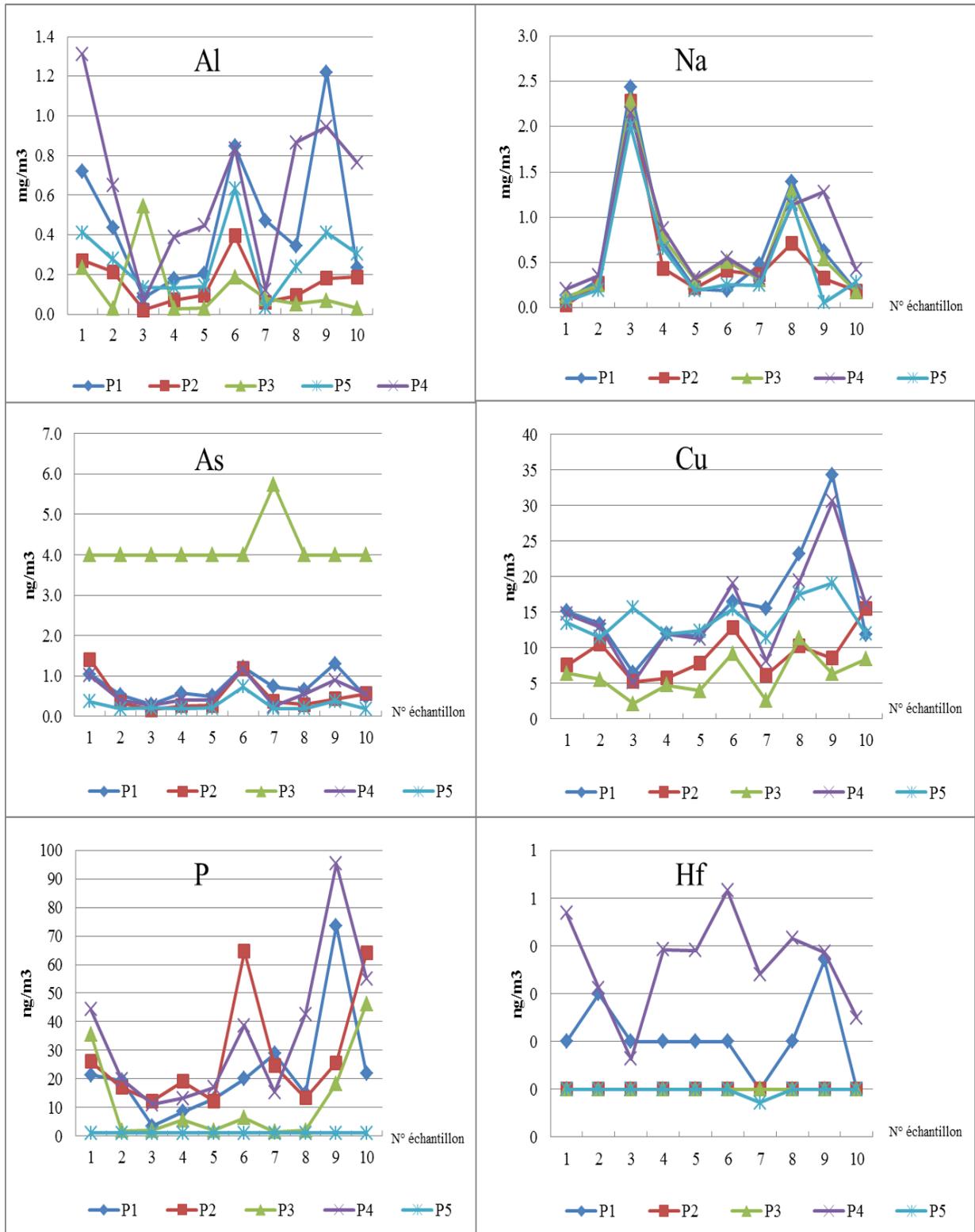


Figure 39. Variation des concentrations atmosphériques de quelques éléments contenus dans les 10 échantillons de PM₁₀ réels, obtenus avec les cinq procédures d'extraction P1, P2, P3, P4 et P5

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

Tableau 18. Les techniques d'extraction partielles alternatives à l'extraction totale selon le type de l'échantillon et l'élément considéré

Les techniques d'extraction partielles alternatives à l'extraction totale (en présence de HF)						
Elément	<i>NIST 1633b (Cendres volatiles)</i>	<i>UPM1648 (Matière particulaire urbaine)</i>	<i>NAT-7 (poussières urbaines)</i>	<i>SO-2 (sol)</i>	<i>SO-4 (sol)</i>	<i>Echantillons de PM₁₀</i>
Ba		P5				
Ca	P3	P5				
Fe	P3	P3, P5			P3, P5	
Mg		P3, P5			P3, P5	P5
Mn		P3, P5	P2, P3, P5		P3, P5	
Na						P3
P	P2, P3			P5	P3, P5	P2
S	P2, P3, P5	P5				P5
V		P5	P3, P5	P3		P2
Zn	P3, P5	P3, P5		P5	P2, P3, P5	P2, P5
Co						P3
Cu					P3	P5
As	P2, P3					P2
Pr						P2, P3, P5
Nd						P5
Cd		P3				P2
Tl			P5		P3	
Th						P3, P5
Pb						P2, P3
U						P2, P3, P5

II.4. Etude comparative relative aux poussières minérales

Les poussières minérales (aussi nommées poussières désertiques) représentent l'un des principaux constituants des aérosols naturels. La détermination de cette composante joue un rôle très important dans l'interprétation de la contribution des sources naturelles aux concentrations de PM₁₀. Il existe une variété de méthodes observationnelles ou empiriques pour calculer la contribution des poussières minérales aux PM à partir des éléments métalliques considérés comme associés à la matière minérale. Le "modèle des oxydes" utilise les concentrations mesurées du métal sélectionné et les poids moléculaires calculés de l'oxyde résultant afin d'estimer la concentration des poussières minérales. Le modèle des oxydes utilise l'équation suivante (Justin et al, 2015):

$$\text{(Poussières minérales)} = (1,889 \cdot \text{Al}) + (1,4 \cdot \text{Ca}) + (1,43 \cdot \text{Fe}) + (1,205 \cdot \text{K}) + (1,658 \cdot \text{Mg}) + (1,582 \cdot \text{S}) + (1,348 \cdot \text{Na}) + (1,094 \cdot \text{Rb}) + (1,534 \cdot \text{Sc}) + (1,889 \cdot \text{Si}) + (1,668 \cdot \text{Ti}).$$

Le but de cette étude est de quantifier l'influence de la technique d'extraction sur les résultats d'analyse et donc sur la détermination de la contribution des poussières minérales aux particules aéroportées. En comparant l'évolution journalière des poussières minérales obtenue par le biais du protocole de référence P4 avec celle des PM₁₀ (Fig.40), on obtient deux courbes avec la même allure. Cela confirme l'influence des sources naturelles sur les concentrations des PM₁₀.

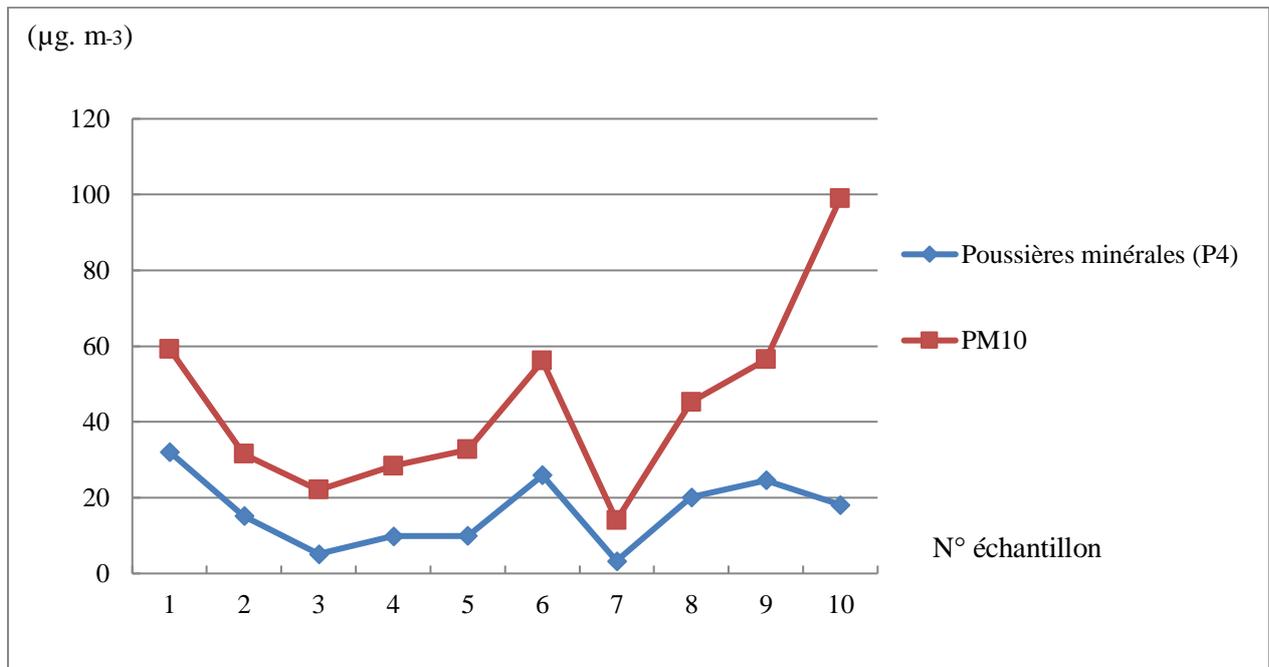


Figure 40. Evolution journalière des concentrations des PM₁₀ et des poussières minérales

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

La figure 41 représente l'évolution journalière des poussières minérales obtenue avec les cinq protocoles d'extraction.

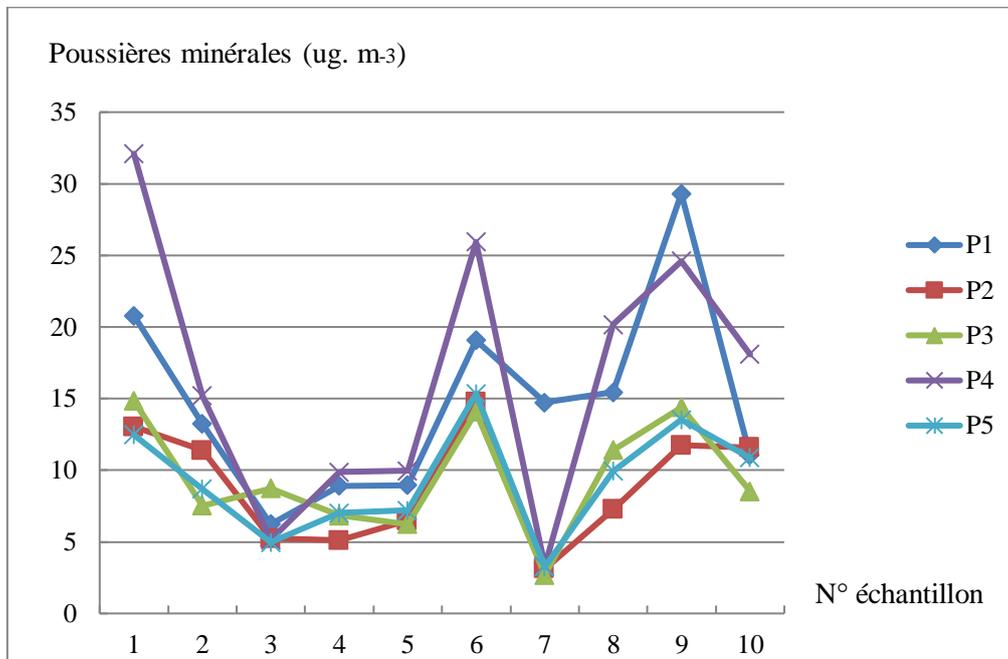


Figure 41. Evolution journalière des poussières minérales obtenue avec les cinq protocoles d'extraction : P1, P2, P3, P4 et P5

Les pourcentages des poussières minérales dans les PM_{10} ont varié d'un échantillon à un autre pour les différents protocoles (Tableau 19). La concentration des poussières minérales enregistrée pour l'échantillon de PM_{10} N° 7 est surestimée avec P1 alors qu'elle est identique pour les autres protocoles. Pour les autres échantillons, les résultats obtenus avec P1 sont plus ou moins comparables avec ceux obtenus avec P4.

Les pourcentages calculés des poussières minérales dans les PM_{10} ont varié entre 18% et 54% avec P4, traduisant la contribution significative de la composante minérale essentiellement d'origine naturelle.

Concernant les techniques d'extraction partielle P2, P3 et P5, les résultats relatifs aux poussières minérales sont très proches les uns des autres. Les pourcentages des poussières minérales dans les PM_{10} ont fluctué entre 12% et 36% pour P2, entre 9% et 40% pour P3 et entre 11% et 28% pour P5 avec des moyennes très proches de 22%, 24% et 23% respectivement. Par contre, le pourcentage moyen de poussières minérales obtenu avec P4 qui

3^{ème} Partie : Résultats et interprétations

est de 37% est bien supérieur à ces trois derniers. Cela implique que l'utilisation d'une technique partielle entraîne une perte de l'ordre de 40% de la composante minérale.

La comparaison des différents protocoles confirme que l'utilisation d'une technique d'extraction totale est nécessaire si la contribution des poussières minérale est importante. L'échantillon n° 7 qui présente la concentration de poussières minérales la plus faible a conduit à une performance de récupération quasi-identique de tous les protocoles (sauf P1 pour cause de contamination).

En d'autres termes, lorsque les teneurs en matières minérales contenues dans les PM₁₀ sont faibles, les techniques d'extraction partielle peuvent être utilisées comme des techniques alternatives à la digestion totale en présence de HF. C'est le cas des régions où la contribution des sources naturelles aux PM n'est pas importante. Cela explique également l'intérêt de l'utilisation de la norme européenne EN-14902 en Europe mais pas dans les régions fortement impactées par les apports des sources naturelles.

Tableau 19. Concentrations journalières des poussières minérales et leurs pourcentages dans les PM₁₀

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration journalières des poussières minérales ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)										
P1	21	13	6	9	9	19	15	15	29	11
P2	13	11	5	5	6	15	3	7	12	12
P3	15	8	9	7	6	14	3	11	14	9
P4	32	15	5	10	10	26	3	20	25	18
P5	12	9	5	7	7	15	3	10	14	11
Pourcentage des poussières minérales dans les PM₁₀										
P1/PM ₁₀	35%	42%	28%	31%	27%	34%	105%	34%	52%	11%
P2/PM ₁₀	22%	36%	24%	18%	20%	26%	22%	16%	21%	12%
P3/PM ₁₀	25%	24%	40%	24%	19%	25%	19%	25%	26%	9%
P4/PM ₁₀	54%	48%	23%	35%	31%	46%	24%	45%	44%	18%
P5/PM ₁₀	21%	28%	23%	25%	22%	27%	23%	22%	24%	11%

Conclusion générale

Conclusion générale

D'après nos résultats, les rendements d'extraction des éléments métalliques avec cinq procédures d'extraction acide appliquées aux matériaux de référence et à des échantillons de PM₁₀ réels peuvent varier d'un échantillon à un autre, d'une matrice à une autre et d'un élément à un autre. En général, les méthodes d'extraction totales P1 et P4 ont été très efficaces pour la récupération de tous les éléments analysés. L'extraction à l'eau régale (P2) s'est révélée moins efficace dans la majorité des cas. L'ajout de H₂O₂ dans les procédures P3 et P5 a conduit à des résultats plus ou moins satisfaisants pour certains éléments contenus dans les matériaux standards en comparaison avec les résultats obtenus avec P2. Les méthodes d'extraction partielle P2, P3 et P5 appliquées aux échantillons de PM₁₀ réels se sont avérées également beaucoup moins efficaces que les procédures P1 et P4, mais aucune des méthodes ne s'est démarquée des autres. En effet, l'efficacité d'une procédure d'extraction partielle impliquant les matériaux de référence ne peut pas toujours être extrapolée à des échantillons environnementaux réels si la composition et la minéralogie de ces derniers ne sont pas similaires ou si la composition des échantillons réels varie de jour en jour (comme c'est le cas avec les PM₁₀). Les résultats de notre étude confirment que l'efficacité des procédures d'extraction partielle ne peut être assurée lorsque différents échantillons de PM₁₀ provenant du même site sont évalués.

Cette étude confirme l'influence majeure de la procédure d'extraction acide choisie sur les rendements de récupération des éléments majeurs et traces dans des échantillons contenant des quantités significatives de matière minérale, comme c'est le cas des échantillons de PM₁₀ prélevés dans la ville de Constantine. Les résultats montrent que l'attaque par des mélanges acides en absence de HF pourrait atteindre des rendements d'extraction élevés pour un nombre limité d'éléments et dans des matrices d'échantillons spécifiques. Nous suggérons fortement l'utilisation des solutions acides en présence de HF avec une haute température et pression (telle que P4) favorisant la récupération complète des éléments métalliques dans la majorité des cas. Il est à noter qu'aucun mélange de réactifs ne peut remplacer la présence de HF qui, malgré les problèmes liés à son utilisation dans les laboratoires, reste le seul réactif capable de libérer des éléments majeurs et traces liés à la silice, aux silicates d'aluminium et les oxydes résistants tels que le rutile et l'anatase (TiO₂). En outre, indépendamment du système d'extraction utilisé, Cl doit être complètement évaporé avant d'obtenir les solutions finales à analyser par ICP-MS afin d'éviter d'importantes interférences spectroscopiques. Enfin, les données révèlent que la procédure d'extraction européenne normalisée EN 14902: 2005 ne

Conclusion générale

devrait pas être appliquée aux éléments autres que ceux pour lesquels cette procédure a été spécifiquement conçue.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET). (2007). Estimation de l'impact sanitaire d'une pollution environnementale et évaluation quantitative des risques sanitaires. In VS/Afsset.
- Air Pollution Training Institute (APTI). (2005). Basic Air pollution Meteorology. Self Instructional Manual. APTI Course SI: 409.
- Alleman, L. & Mathe, F. (2008). Principales méthodes de prélèvement et d'analyse des éléments traces dans l'atmosphère. Air Pur N° 75.
- Amirouche, L. Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. (2011). Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- Anderson, K.J. & Kisser, M.I. (2004). Digestion of Solid Matrices—Desk study Horizontal. Eurofins A/A, Denmark.
- Aranguren, M. (2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'université de Toulouse.
- Arruti, A. Fernández-Olmo, I. Irabien, Á. (2010). Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM_{2,5} and PM₁₀ in the Cantabria region (Northern Spain). *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 1451-1458.
- Awan, M.A. Ahmed, S.H, Aslam, R. Qazi, I.A. (2011). Determination of total suspended particulate matter and heavy metals in ambient air of four cities of Pakistan. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2(2), 128-132.
- Association pour la Surveillance et l'Etude de la Pollution Atmosphérique en Alsace (ASPA). (2001). Etude diagnostique sur l'évaluation de la pollution par les particules fines et leurs constituants, intégrant les méthodes de bio-indication et de bio-accumulation en Alsace Convention n°2001.2.57.8005. ASPA 01110901-ID.
- Azimi, S. Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France. (2004). Mémoire de thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'école nationale des Ponts et Chaussées.
- Barlow T J, Boulter PG, McCrae I S, Sivell P (TRL), Hrrison R M (DEHRM), Carruthers D and Stocker J (CERC). (2007). Non-exhaust particulate matter emissions from road traffic: Summary report. TRL limited.

Références bibliographiques

- Bendada, K & Boulakradeche, M. (2011). Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds. Mémoire de Master, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B).
- Bettinelli, M. Beone, GM. Spezi, S. Baffi, C. (2000). Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, 424, 289-296.
- Blanchard, O. Dell Gratta, F. Durif, M. Frejafon, E & Le Bihan, O. (2004). Exposition par inhalation aux aérosols, Principes et méthodes de mesures. Rapport d'étude N°INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°0401-OBI.
- Brown, R.J. Goddard, SL. Blakley, KC. Brown, AS. (2011). Improvements to standard methodologies for the analytical determination of metals in stationary-source emissions samples. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61(7) , 764-770.
- Burnol, A. Duro, L & Grive, M. (2006). Eléments traces métalliques, Guide méthodologique. N° INERIS-DRC-06-66246/DESP-01a.
- Canepari, S. Perrino, C. Astolfia, ML. Catrambone, M. Perreta, D. (2009). Determination of soluble ions and elements in ambient air suspended particulate matter: Inter- comparison of XRF, IC and ICP for sample-by-sample quality control. *Talanta*, 77, 1821–1829.
- Castilho, I.N.B. Welz, B. Vale, MGR. de Andrade, JB. Smichowski, P. Shaltout, AA et al. (2012). Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters. *Talanta*, 88, 689-695.
- Celo, V. Dabek-Zlotorzynska, E. Mathieu, D. Okonskaia, I. (2010). Validation of simple microwave-assisted acid digestion method using micro vessels for analysis of trace elements in atmospheric PM 2.5 in monitoring and fingerprinting studies. *The Open Chemical & Biomedical Methods Journal*, 3, 141.
- Diaf, N. Bouchaour, M. Merad, L & Benyoucef B. (2013). Paramètres Influençant la Dispersion des Polluants Gazeux. *Revue des Energies Renouvelables: ICPWE* 139-142.

Références bibliographiques

- DUQUENNE, P& GREFFMIRGUET, G. (2005). L'échantillonnage et l'analyse des aérosols microbiens. Note documentaire ND 2222. Hygiène et Sécurité du Travail- Cahiers de notes documentaires, 198, 23-28.
- Durin, D. (2004). Etude des réactions physico-chimiques à l'interface liquide physiologique/verre bioactif. Rapport de stage JANUS.
- Duruibe, J. Ogwuegbu, M. O. C & Egwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112-118.
- Ehi-Eromosele, CO. Adaramodu, AA. Anake, WU. Ajanaku, CO. Edobor-Osoh, A. (2012). Comparison of three methods of digestion for trace metal analysis in surface dust collected from an e-waste recycling site. *Nature and Science*, 10(10), 42-47.
- Galez, P. (2011). Mesure Physique Annecy – MPh2 SE3 ME3 – Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique.
- Goulaouic, S. (2009). Effet des particules fines atmosphériques sur la sécrétion des cytokines pro-inflammatoires par les cellules THP-1 et mesures de marqueurs de stress oxydant. Thèse présentée pour l'obtention du doctorat de l'université Paul Verlaine de Metz.
- Grotti, M. Ianni, C.&Frache, R. (2002). Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of trace elements in sediments after sequential selective extraction: effects of reagents and major elements on the analytical signal. *Talanta*, 57(6), 1053-1066.
- Guilloteau, A. (2007). Etude multiphasique de polluants organiques aromatiques : répartition des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les suies et formation d'aérosols dans l'ozonolyse du catéchol. Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de docteur de l'université d'Orléans.
- Han, X. Naeher, LP. (2006). A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. *Environment international*, 32(1), 106-120.
- Hare, S. Cresswell, L. Twigg, R & Joe Bushdahl. (2002). Air pollution. Atmosphere, Climate & Environment Information Programme (aric) programme.
- Hauchard, D.(2011). Polarographie : Principe d'application et mise en œuvre des techniques polarographiques. *Techniques de l'Ingénieur*, Réf: P2136 v1, 20 p.
- Henze, G. (2003). Introduction to Polarography and voltammetry. Methrom Ltd., CH-9101 Herisau 8.027.5003.

Références bibliographiques

- Hoenig, M. (2001). Preparation steps in environmental trace element analysis—facts and traps. *Talanta*, 54(6), 1021-1038.
- Honner, V. Evaluation de la pollution par les HAP et les métaux lourds en Alsace. (2006). MASTER Chimie et Biologie : aspects analytiques. Université Louis Pasteur Strasbourg.
- Huss, J. (2001). Les risques sanitaires des métaux lourds et d'autres métaux. Assemblée Parlementaire, Conseil de l'Europe Doc 12613.
- Jimoh, WLO. (2012). A sequential extraction method for the chemical speciation of metals in Harmattan dust collected from Kano and Zaria cities in Northern Nigeria. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 2(2), 76-82.
- Justin, P. Schulze, M. Shafer, M. Schauer, J. Heo, J. Solomon, P. Lantz, J. Artamonova, M. Chen, B and Imashev, S . (2005). Seasonal contribution of mineral dust and other major components to particulate matter at two remote sites in Central Asia. *Atmospheric Environment*, 119, 11-20
- Lachas, H. Richaud, R. Jarvis, K. Herod, A. Dugwell, D and Kandiyoti, R. (1999). Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes. *Analyst*, 124, 177–184.
- Lamaison, L. (2006). Caractérisation des particules atmosphérique et identification de leurs source dans une atmosphère urbaine sous l'influence industrielle. Thèse Présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Lebasnier, J.(2003). Analyse élémentaire d'échantillons minéraux d'intérêt atmosphérique .Rapport de maîtrise de Chimie-physique, Université de Marne-la-Vallée UFR Sciences de la matière.
- Le Cornec, F. Christian, R. Marie-Louise, R. (1997). Minéralisation par micro-ondes de matériaux géologiques (roches et sols) et comparaison avec les méthodes classiques de mise en solution. In : Rambaud Dominique (ed.). L'échantillonnage : du prélèvement à l'analyse. Paris : ORSTOM, 111-126. (Colloques et Séminaires).
- Martin, S., & Griswold, W. (2009). Human health effects of heavy metals. *Environmental Science and Technology briefs for citizens*, 15, 1-6.
- Mathews, A. Omono, AC. Kakulu, S. (2012) Comparison of digestion methods for the determination of metal levels in soils in Itakpe, Kogi State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 13(2), 42-48.

Références bibliographiques

- Mendham, J. (2005). Analyse chimique quantitative de Vogel. De Boeck Supérieur.
- Métivier, V. (2011). PIXE à haute énergie auprès d'ARRONAX : une méthode d'analyse multi-élémentaire non destructive. Journée scientifique GRIM3.
- Miet, K. (2008). Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) d'intérêt troposphérique. thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'université de l'université de Bordeaux.
- Minguillón, MC. Campos, AA. Cárdenas, B. Blanco, S. Molina, LT. Querol, X. (2014). Mass concentration, composition and sources of fine and coarse particulate matter in Tijuana, Mexico, during Cal-Mex campaign. *Atmospheric Environment*, 88, 320-329.
- Miquel, G. (2001). Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. N°2979 Assemblée Nationale Constitution du 4 Octobre 1985 N° 261 SENAT
- Mouats, N. (2010). Etude électrochimique des dérivés de l'Acide 2-Nitrophenyl Sulfonyl Acétique. Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de Magister, Université du 20 AOÛT 1955.
- Murphy, R. Maharaj, H. Lachapelle, G & Yuen, P. (2010). Opérateur d'analyseurs à fluorescence X portatifs ; Livret de renseignements sur la certification et la préparation relatives aux évaluations. Ressources naturelles Canada (RNC) Gouvernement du Canada.
- Nguyen, D.(2008). Développement d'algorithme de reconstruction tomographique pour l'analyse PIXE d'échantillons biologiques. Thèse en cotutelle entre l'Université de Bordeaux et l'Université Nationale à Hanoi pour obtenir le grade de Docteur.
- Nguyen, HL. Braun, M. Leermakers, M. (2005). Comparison of two digestion procedures used for trace metals extraction from reference sediments. *Proceedings of the 12th Regional Symposium on Chemical Engineering "New Trends toward Sustainable Development"*.
- Oucher, N. (2010). Pollution de l'air par les aérosols particuliers et les métaux lourds qui leur sont associés sur un site de proximité à Alger. Recherche et développement N°17.
- Öztan, S., & Düring, R. A. (2012). Microwave assisted EDTA extraction—determination of pseudo total contents of distinct trace elements in solid environmental matrices. *Talanta*, 99, 594-602.
- Peña-Icart, M. Tagle, MEV. Alonso-Hernández, C. Hernández, JR. Behar, M. Alfonso, MSP. (2011). Comparative study of digestions methods EPA 3050B (HNO₃,

Références bibliographiques

- H₂O₂, HCL) and ISO 11466.3 (aqua regia) of Cu, Ni and Pb contamination assesment in marine sediments. *Marine environmental research*, 72, 60-66.
- Péré, J-C. (2010). Simulation de l'impact climatique des aérosols en Europe. Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de docteur de l'université de Toulouse.
 - Perrino, C. Tiwari, S. Catrambone, M. Torre, SD. Rantica, E et al. (2011) Chemical characterization of atmospheric PM in Delhi, India, during different periods of the year including Diwali festival. *Atmospheric Pollution Research*, 2, 418-427.
 - Pettersson, R.P & Olsson, M. (1998). A nitric acid–hydrogen peroxide digestion method for trace element analysis of milligram amounts of plankton and periphyton by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(7), 609-613.
 - Querol, X. Alastuey, A. Rodriguez, S. Plana, F. Mantilla, E et Ruiz, C.R. (2001). Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} ambient air levels around primary anthropogenic emissions. *Atmospheric Environment* 35 (5), 848–858.
 - Robache, A. Mathe, F. Galloo, J-C. Herbin, B & Malte, B. (2000). Conditions de prélèvement des particules en vue de l'analyse des métaux. Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement.
 - Rosin, C.(1993). Applications du couplage Torche à Plasma / Spectrométrie de Masse à la recherche d'éléments traces en potable et dans des saumures. Thèse présentée pour obtenir le titre de Docteur de l'université de Nancy.
 - Ruff, V. Vimbert, B & Mastelli, G. (2003). Plan de Protection de l'Atmosphère de l'agglomération strasbourgeoise. ADEUS, Etude n° 1.
 - Sastre, J. Sahuquillo, A. Vidal, M et Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462 59–72.
 - Siquin, A. Görner, T. Dellacherie, E. (1993). L'utilisation des micro-ondes en chimie analytique. *Analysis*, 21(1), 1-10.
 - Sirven, J-B. (2006). Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'université de l'université de Bordeaux.
 - Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (1997). *Chimie analytique*. De Boeck Supérieur.

Références bibliographiques

- Skoog, DA West, DM. Holler, FJ. Crouch, SR. (2014). Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, eight ed., Brooks/Cole, Belmont.
- Sverdlík, L. Carmichael, G. Kuvarega, J & Taru, P. (2008). Ambient dust speciation and metal content variation in TPS, PM₁₀, PM_{2,5} in urban atmospheric air of Harare (Zimbabwe). Environmental Monitoring Assessment., 144, 1-14.
- Swami, K., Judd, C. D., Orsini, J., Yang, K. X., & Husain, L. (2001). Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. Fresenius' journal of analytical chemistry, 369(1), 63-70.
- Thomas, C.(2010). Caractérisation des aérosols atmosphériques en milieu urbain par télédétection à très haute résolution spatiale. thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'université de Toulouse.
- Thomas, R. (2004). Practical guide to ICP-MS. Marcel Dekker, Inc.
- Tombette, M. (2007). Modélisation des aérosols et de leurs propriétés optiques sur l'Europe et l'Ile de France : validation, sensibilité et assimilation de données. Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de docteur de l'Ecole nationale des ponts et chaussées.
- Twyman, R. M. (2005). Wet digestion. Sample dissolution for elemental analysis. New York: Elsevier, 146-153.
- Vallius, M. (2005). Characteristics and sources of fine particulate matter in urban air. Academic dissertation, University of Kuopio, Finland.
- Wilberforce, O. (2016). Review of principles and application of AAS, PIXE and XRF and their usefulness in environmental analysis of heavy metals. IOSR Journal Of Applied Chemistry. 9(6), 15-17.
- Yang, K. X., Swami, K., & Husain, L. (2002). Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 57(1),73-84.

Annexes

Annexe 1. Concentrations journalières des éléments majeurs contenus dans les échantillons de PM₁₀ et PM_{2,5} (prélevés du 05/04/2012 au 08/01/2013), obtenus avec P4 et analysés par ICP-AES.

Elément	Ba		Al		Ca		Mg		Fe		K		Na	
Type	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Unité N°	µg.m ⁻³													
1	0,14	0,01	2,43	0,01	0,31	0,06	0,75	0,15	0,36	0,01	1,03	0,55	0,22	0,02
2	0,24	0,01	1,96	1,24	0,35	0,25	0,69	0,75	1,08	0,90	0,90	0,62	0,15	0,04
3	0,31	0,24	3,36	0,92	0,56	0,22	1,22	0,70	1,63	0,45	0,73	1,71	0,67	0,02
4	0,43	0,01	1,89	0,84	0,43	0,12	1,04	0,29	2,32	0,40	21,40	0,86	2,06	0,02
5	1,27	0,05	0,91	0,01	0,15	0,03	0,47	0,05	1,26	0,40	1,17	0,00	1,28	0,02
6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,04	0,05	0,05	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,07
7	0,01	0,01	0,83	0,01	0,20	0,05	0,65	0,38	0,31	0,01	0,73	0,20	0,97	0,83
8	0,01	0,01	0,48	0,37	0,07	0,01	0,23	0,01	1,12	0,01	0,83	0,04	0,34	0,02
9	0,87	0,01	5,49	1,02	0,44	0,11	2,33	0,63	3,04	0,07	13,31	2,85	3,87	2,23
10	0,01	0,01	0,81	0,41	0,10	0,01	0,43	0,19	0,23	0,01	0,90	0,39	1,97	0,02
11	0,36	0,01	3,41	0,95	0,17	0,32	1,51	0,60	0,37	1,97	0,08	1,71	0,28	0,03
12	1,57	0,01	4,34	0,67	1,08	0,09	2,11	0,30	6,11	0,20	27,60	0,34	1,56	0,61
13	0,20	0,48	1,24	0,59	0,16	0,10	0,59	0,42	0,51	1,26	2,32	0,43	2,67	0,02
14	0,09	0,01	0,01	0,01	0,11	0,00	0,05	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
15	2,42	1,12	9,85	5,41	0,35	0,28	2,75	1,52	6,45	3,91	3,56	2,66	2,01	1,55
16	1,34	0,26	4,15	0,91	0,42	0,10	1,68	0,29	3,77	1,67	2,18	0,29	3,29	0,79
17	1,59	1,28	3,62	2,94	0,33	0,31	1,50	1,17	3,14	3,33	2,55	2,54	3,48	0,76
18	2,93	0,52	0,11	1,08	0,31	0,19	0,97	0,40	1,43	1,03	1,74	0,59	0,13	0,02
19	0,48	0,08	0,87	0,48	0,17	0,15	0,57	0,34	2,64	1,10	1,57	1,55	3,15	0,81
20	0,70	0,19	1,41	1,37	0,29	0,12	1,27	0,42	1,65	0,50	2,24	1,36	3,08	1,10

Annexes

Annexe 2. Concentrations journalières des éléments traces contenus dans les échantillons de PM₁₀ et PM_{2,5} (prélevés du 05/04/2012 au 08/01/2013), obtenus avec P4 et analysés par ICP-MS.

Elément	Cu		Pb		V		Zn		Ti		Mn		Ni		Sr	
	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Type	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Unité	ng.m ⁻³															
N°																
1	0,1	0,1	323	186	7	0,1	154	10	6	0,1	4	0,1	0,1	0,1	10	0,1
2	23	11	200	56	4	1	32	29	95	20	14	5	9	2	21	9
3	36	8	270	81	14	3	56	59	75	31	22	15	0,1	37	33	26
4	0,1	0,1	203	39	11	2	103	10	119	0,1	17	11	0,1	0,1	30	3
5	48	34	115	93	32	5	207	158	59	7	17	8	5	72	7	6
6	10	0,1	130	55	1	0,1	10	10	10	0,1	5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
7	21	0,1	216	66	3	0,1	35		19	0,1	18	1	0,1	0,1	3	0,1
8	0,1	0,1	65	41	4	0,1	35	10	10	0,1	28	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1
9	31	3	194	48	15	7	355	45	295	41	49	27	7	0,1	48	10
10	0,1	0,1	122	38	5	0,1	28	10	10	0,1	43	11	0,1	0,1	2	0,1
11	30	0,1	313	75	8	1	73	146	10	31	44	42	21	1	28	10
12	22	0,1	93	67	5	3	604	448	10	0,1	72	0,1	279	0,1	77	0,1
13	3	0,1	160	48	21	0,1	196	126	48	26	4	0,1	0,1	0,1	9	5
14	13	0,1	75	58	11	0,1	85	10	7	0,1	9	0,1	0,1	0,1	6	0,1
15	24	24	69	62	23	6	66	153	589	300	64	48	15	4	52	30
16	38	0,1	125	83	4	3	123	256	10	14	40	3	0,1	0,10	51	3
17	37	32	208	82	4	2	147	304	143	252	23	21	10	0,10	25	23
18	38	0,1	206	83	17	5	117	52	215	32	5	0,1	26	0,10	25	5
19	40	8	199	85	10	7	308	49	70	9	9	0,1	24	0,10	5	9
20	42	0,1	323	87	11	4	141	138	116	26	10	0,1	0,1	0,10	22	7

Annexes

Annexe 3. Concentrations journalières des éléments majeurs (Ca, Mg, Na) contenus dans les échantillons de PM₁₀ et PM_{2,5} (prélevés du 05/04/2012 au 08/01/2013), obtenus avec les trois protocoles de digestion P2, P3 et P4.

Elément	Ca						Mg						Na					
Protocole	P2		P3		P4		P2		P3		P4		P2		P3		P4	
Type	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Unité	µg.m ⁻³																	
N°																		
1	0,56	0,19	0,31	0,02	0,31	0,06	1,10	0,71	1,29	1,08	0,75	0,15	0,78	0,34	0,34	0,03	0,22	0,02
2	0,92	0,29	0,56	0,02	0,35	0,25	0,90	0,82	1,12	0,45	0,69	0,75	0,09	0,05	0,05	0,25	0,15	0,04
3	0,86	0,03	0,61	0,19	0,56	0,22	0,90	0,62	1,22	0,89	1,22	0,70	0,23	0,17	0,76	0,03	0,67	0,02
4	0,60	0,05	0,82	0,05	0,43	0,12	0,84	0,46	0,53	0,05	1,04	0,29	0,83	0,53	0,36	0,67	2,06	0,02
5	0,51	0,47	0,97	0,40	0,15	0,03	1,04	0,77	0,68	0,41	0,47	0,05	0,40	0,37	0,24	0,03	1,28	0,02
6	0,47	0,24	0,58	0,02	0,06	0,04	0,23	0,11	1,15	0,60	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	0,03	0,02	0,07
7	0,37	0,02	0,67	0,02	0,20	0,05	0,43	0,42	1,56	1,04	0,65	0,38	0,43	0,15	0,05	0,03	0,97	0,83
8	0,79	0,14	0,42	0,31	0,07	0,01	0,61	0,05	1,60	0,05	0,23	0,01	0,28	0,14	0,05	0,03	0,34	0,02
9	0,39	0,35	0,66	0,02	0,44	0,11	0,86	0,67	0,64	0,72	2,33	0,63	0,05	0,04	0,11	0,03	3,87	2,23
10	0,22	0,10	0,61	0,02	0,10	0,01	0,75	0,21	1,46	1,22	0,43	0,19	0,84	0,03	1,25	0,03	1,97	0,02
11	0,08	0,04	0,08	0,07	0,17	0,32	0,80	0,37	0,97	0,94	1,51	0,60	0,90	0,54	0,43	0,76	0,28	0,03
12	0,36	0,02	0,59	0,02	1,08	0,09	0,97	0,57	0,62	0,44	2,11	0,30	0,50	0,45	0,81	0,42	1,56	0,61
13	0,44	0,12	0,88	0,24	0,16	0,10	1,26	0,74	0,96	0,56	0,59	0,42	0,37	0,10	0,62	0,79	2,67	0,02
14	0,40	0,05	0,25	0,22	0,11	0,00	1,01	0,90	1,29	0,50	0,05	0,05	0,22	0,15	0,20	0,51	0,02	0,02
15	0,09	0,02	0,53	0,04	0,35	0,28	1,51	0,56	1,60	1,27	2,75	1,52	0,41	0,13	0,33	0,03	2,01	1,55
16	0,48	0,02	0,70	0,02	0,42	0,10	1,73	0,05	0,96	0,21	1,68	0,29	0,14	0,13	0,73	0,03	3,29	0,79
17	0,50	0,34	0,64	0,28	0,33	0,31	0,42	0,26	1,35	0,05	1,50	1,17	0,73	0,30	0,12	0,25	3,48	0,76
18	0,72	0,59	0,73	0,31	0,31	0,19	0,80	0,50	0,92	0,37	0,97	0,40	0,25	0,22	0,13	0,00	0,13	0,02
19	0,85	0,07	0,17	0,02	0,17	0,15	0,82	0,53	0,50	0,11	0,57	0,34	0,82	0,58	0,28	0,31	3,15	0,81
20	0,17	0,10	0,52	0,02	0,29	0,12	1,24	0,92	1,38	0,85	1,27	0,42	0,14	0,04	0,05	0,22	3,08	1,10

Annexes

Annexe 4. Concentrations journalières des éléments traces (Zn, Cu, Pb) contenus dans les échantillons de PM₁₀ et PM_{2,5} (prélevés du 05/04/2012 au 08/01/2013), obtenus avec les trois protocoles de digestion P2, P3 et P4.

Elément	Zn						Cu						Pb					
Protocole	P2		P3		P4		P2		P3		P4		P2		P3		P4	
Type	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Unité	ng.m ⁻³																	
N°																		
1	101	10	65	40	154	10	1	1	1	1	0	0	97	73	102	13	323	186
2	222	33	84	44	32	29	29	5	55	22	23	11	136	83	90	8	200	56
3	106	25	64	38	56	59	59	4	38	32	36	8	101	3	91	12	270	81
4	155	121	159	84	103	10	10	2	47	37	0	0	101	83	96	12	203	39
5	30	10	15	10	207	158	158	1	34	29	48	34	140	109	89	16	115	93
6	162	10	93	8	10	10	10	1	41	39	10	0	98	13	64	8	130	55
7	100	10	15	31	35	10	10	5	59	51	21	0	125	93	92	13	216	66
8	99	40	185	83	35	10	10	5	356	44	0	0	407	121	70	13	65	41
9	296	107	125	55	355	45	45	1	35	1	31	3	88	75	90	15	194	48
10	27	10	15	10	28	10	10	7	47	17	0	0	50	33	40	12	122	38
11	190	10	132	94	73	146	146	3	60	14	30	0	132	88	90	16	313	75
12	15	10	17	10	604	448	448	5	43	23	22	0	112	96	88	13	93	67
13	121	10	111	68	196	126	126	6	21	7	3	0	71	62	100	15	160	48
14	116	98	155	10	85	10	10	6	52	25	13	0	172	124	176	19	75	58
15	97	10	265	10	66	153	153	9	46	21	24	24	432	59	10	4	69	62
16	45	10	141	10	123	256	256	1	28	17	38	0	172	101	85	4	125	83
17	53	10	137	32	147	304	304	6	41	23	37	32	215	142	43	12	208	82
18	94	10	148	10	117	52	52	1	52	26	38	0	220	124	170	17	206	83
19	58	10	128	10	308	49	49	6	27	22	40	8	148	95	52	5	199	85
20	86	10	154	10	141	138	138	11	32	16	42	0	185	93	73	14	323	87

Annexes

Annexe 5. Taux de récupération des éléments majeurs et traces contenus dans les matériaux de référence (P1633b, UPM1648, Nat-7, SO-2, SO-4) et obtenus avec les cinq protocoles de digestion P1, P2, P3, P4, P5.

	NIST 1633b					UPM 1648					NAT-7					SO-2					SO-4				
	P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5
	(%)																								
Al	78	16	22	99	23	90	18	40	99	46	86	30	51	75	63	85	25	29	76	30	88	15	33	60	52
Ba	91	45	50	101	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	102	4	18	85	5	-	-	-	-	-
Ca	92	71	77	108	66	95	65	70	107	94	315	255	324	292	310	92	20	36	82	26	94	49	68	161	68
Fe	99	60	82	103	69	88	48	80	102	82	75	51	72	68	70	97	43	56	79	60	91	49	87	71	85
K	96	19	25	100	19	90	25	43	103	47	103	40	61	94	74	96	2	12	79	4	90	13	24	59	38
Mg	98	32	44	100	33	87	52	77	98	82	-	-	-	-	-	96	16	56	78	31	92	45	75	78	85
Mn	90	50	61	104	55	89	60	85	103	91	115	88	113	105	114	93	19	63	78	30	91	64	93	71	92
Na	111	49	70	116	30	95	41	156	111	46	-	-	-	-	-	97	3	8	77	3	94	6	8	53	3
P	103	79	82	108	69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	103	70	63	88	101	97	73	100	80	97
S	98	104	105	117	106	88	61	62	99	92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	87	52	56	99	49	97	50	52	105	71	-	-	-	-	-	93	3	11	78	3	158	23	40	100	44
Ti	93	19	29	98	19	69	6	28	103	27	57	8	24	71	24	92	5	32	78	8	61	1	19	40	18
V	103	46	52	97	45	97	44	73	102	78	100		79	82	81	100	48	81	69	65	86	22	55	63	74
Zn	94	59	83	127	102	90	62	86	102	93	227	179	227	210	226	93	52	74	89	93	100	82	104	95	130
Sc	91	25	38	84	24	72	1	40	60	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	93	18	24	89	36	25	6	15	47	20	64	27	41	48	20	54	4	47	57	14	67	3	33	75	15
Co	101	34	48	80	43	90	39	58	77	47	99	51	67	68	48	83	26	35	50	12	88	45	62	51	18
Ni	88	37	49	108	38	71	44	66	87	50	68	41	56	55	12	1	53	45	54	15	26	55	63	46	19
Cu	103	42	60	90	27	86	48	67	82	47	44	28	37	34	14	123	70	138	106	22	106	58	84	55	20
As	98	89	80	82	28	90	54	54	85	40	99	65	90	81	128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Se	101	237	65	157	24	53	100	21	125	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	76	15	21	89	12	85	18	37	85	29	-	-	-	-	-	73	3	7	62	2	-	-	-	-	-
Cd	149	185	38	230	26	91	53	77	82	41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	90	20	42	61	9	83	15	23	66	18	82	15	23	48	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cs	57	15	20	74	12	96	22	41	85	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	73	26	33	77	23	87	26	35	80	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	73	29	37	86	25	79	27	36	84	39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	87	34	43	93	29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sm	80	34	39	83	27	90	43	43	106	44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd	114	50	58	124	41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	82	36	43	91	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hf	93	7	1	71	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tl	100	52	45	88	39	-	-	-	-	-						-	-	-	-	-	29	29	80	29	29
Pb	105	46	54	85	26	103	52	73	90	64	78	52	69	61	51	91	19	31	67	8	87	33	63	54	16
Th	89	15	36	86	20	69	18	38	89	39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	103	50	55	103	34	92	35	61	95	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Annexes

Annexe 6. Taux de récupération moyens des éléments majeurs et traces contenus dans les matériaux de référence (P1633b, UPM1648, Nat-7, SO-2, SO-4) et obtenus avec les cinq protocoles de digestion P1, P2, P3, P4, P5.

	P1	P2	P3	P4	P5
	(%)				
Al	86	21	35	82	43
Ba	96	24	34	93	24
Ca	137	92	115	150	113
Fe	90	50	75	85	73
K	95	20	33	87	36
Mg	93	36	63	88	58
Mn	96	56	83	92	76
Na	99	25	60	89	21
P	101	74	82	92	89
S	93	83	84	108	99
Sr	109	32	40	95	42
Ti	74	8	27	78	19
V	97	42	68	82	69
Zn	121	87	115	125	129
Sc	81	13	39	72	26
Cr	61	11	32	63	21
Co	92	39	54	65	34
Ni	51	46	56	70	27
Cu	93	49	77	73	26
As	99	69	75	83	65
Se	77	169	43	141	25
Rb	78	12	22	79	14
Cd	120	119	57	156	34
Sb	85	16	29	58	10
Cs	76	19	31	79	24
La	80	26	34	78	30
Ce	76	28	36	85	32
Nd	87	34	43	93	29
Sm	85	38	41	94	35
Gd	114	50	58	124	41
Dy	82	36	43	91	28
Hf	93	7	1	71	10
Tl	100	52	45	88	39
Pb	93	40	58	71	113
Th	79	17	37	88	30
U	97	42	58	99	41

Annexes

Annexe 7. Concentrations moyennes des éléments majeurs et traces contenus dans les échantillons de PM₁₀ (prélevés du 15/01/2015 au 13/03/2015), obtenus avec les cinq protocoles de digestion P1, P2, P3, P4 et P5 et analysés par ICP-AES et ICP-MS.

Protocole de digestion	P1	P2	P3	P4	P5
	$\mu\text{g.m}^{-3}$				
Al	0,47	0,16	0,13	0,53	0,34
Ca	5,73	4,16	4,44	6,40	3,00
Fe	0,45	0,31	0,35	0,50	0,24
K	0,23	0,15	0,17	0,28	0,41
Mg	0,30	0,19	0,18	0,32	0,13
Na	0,66	0,53	0,66	0,76	0,53
S	0,71	0,51	0,49	0,72	0,46
	ng.m^{-3}				
Sr	7,31	4,27	4,17	7,79	0,10
Ti	26,44	2,75	3,07	33,93	0,10
V	2,70	1,80	5,79	2,39	0,10
Zn	18,16	18,99	9,46	21,32	4,68
Ba	13,23	9,17	10,03	14,14	4,66
Mn	6,64	4,89	5,27	7,37	5,47
P	22,45	27,90	12,14	35,21	47,42
Li	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1
Be	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sc	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cr	1,0	1,7	0,4	2,6	1,6
Co	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	2	1	1	1	3
Cu	16	9	6	15	17
Ga	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
Ge	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
As	0,7	0,5	4,2	0,6	0,3
Se	0,6	0,3	0,5	0,2	0,1
Rb	0,7	0,3	0,4	0,7	0,7
Y	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1
Zr	1,7	0,1	0,1	8,6	1,2
Nb	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1
Cd	0,4	0,1	0,1	0,2	0,1
Sn	1,9	1,0	0,4	1,3	2,2
Sb	1,6	0,7	0,7	1,0	0,8
Cs	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
La	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1
Ce	0,5	0,2	0,3	0,5	0,3
Pr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Nd	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
Sm	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Gd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dy	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hf	0,2	0,1	0,1	0,4	0,1
Ta	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
W	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pb	157	104	116	131	97
Bi	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Th	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
U	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1

Annexes

Annexe 8. Concentrations journalières des éléments majeurs et traces contenus dans les échantillons de PM₁₀ (prélevés du 15/01/2015 au 13/03/2015), obtenus avec le protocole de digestion P1 et analysés par ICP-AES et ICP-MS

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\mu\text{g.m}^{-3}$									
Al	0,72	0,44	0,08	0,18	0,20	0,85	0,47	0,34	1,22	0,24
Ca	8,68	5,48	0,85	3,71	4,09	6,34	5,98	6,32	10,54	5,27
Fe	0,63	0,37	0,13	0,25	0,32	0,71	0,40	0,48	0,84	0,31
K	0,22	0,17	0,11	0,11	0,14	0,39	0,22	0,16	0,68	0,15
Mg	0,34	0,27	0,33	0,22	0,16	0,34	0,29	0,36	0,49	0,22
S	0,47	0,37	0,62	0,58	0,70	1,09	0,67	0,75	1,37	0,47
Na	0,09	0,30	2,44	0,72	0,21	0,19	0,48	1,39	0,62	0,19
P	21,34	19,36	3,48	8,43	12,93	19,96	28,85	14,79	73,56	21,78
	ng.m^{-3}									
Sr	10,81	6,12	2,87	4,82	4,85	8,94	7,27	8,46	13,02	5,95
Ti	40,01	20,69	2,79	12,63	13,84	51,24	27,72	20,21	55,11	20,13
V	2,43	1,39	1,09	1,14	2,55	4,20	2,10	2,83	5,91	3,37
Zn	24,38	18,08	7,37	15,82	10,94	19,24	13,09	18,65	41,72	12,32
Ba	19,66	11,56	3,48	8,75	8,79	18,56	10,26	15,86	27,41	7,95
Mn	9,55	5,14	1,98	3,77	4,65	9,96	6,38	6,61	13,22	5,16
Li	0,50	0,31	0,08	0,14	0,15	0,55	0,36	0,27	0,72	0,22
Be	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Sc	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cr	0,59	0,99	1,30	0,30	0,30	0,41	0,70	0,30	5,44	0,10
Co	0,34	0,18	0,10	0,10	0,17	0,32	0,23	0,20	0,37	0,17
Ni	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,28	5,98	0,10	10,46	0,10
Cu	15,06	13,32	6,46	11,95	11,68	16,51	15,50	23,14	34,20	11,77
Ga	0,28	0,21	0,10	0,15	0,15	0,30	0,14	0,17	0,36	0,08
Ge	0,20	0,15	0,18	0,18	0,22	0,17	0,46	0,20	1,35	0,25
As	1,04	0,53	0,29	0,57	0,50	1,22	0,74	0,65	1,31	0,49
Se	1,34	0,30	0,22	0,54	0,37	0,68	0,54	0,61	1,21	0,20
Rb	1,14	0,58	0,23	0,46	0,48	1,28	0,70	0,57	1,43	0,56
Y	0,19	0,08	0,10	0,10	0,08	0,15	0,42	0,11	1,35	0,05
Zr	2,17	1,14	0,05	0,05	0,03	0,36	0,10	0,10	13,36	0,10
Nb	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,13	0,13	0,10	0,19	0,10
Cd	0,41	0,50	0,30	0,35	0,34	0,44	0,21	0,38	0,63	0,15
Sn	2,37	1,37	0,88	1,68	1,10	2,55	1,48	1,71	3,89	1,61
Sb	2,69	1,01	0,57	0,98	1,12	2,50	1,08	1,30	3,35	0,94
Cs	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
La	0,44	0,24	0,06	0,14	0,15	0,49	0,28	0,24	0,67	0,21
Ce	0,82	0,45	0,14	0,25	0,30	0,91	0,49	0,44	1,21	0,35
Pr	0,20	0,12	0,05	0,05	0,05	0,20	0,10	0,05	0,21	0,10
Nd	0,37	0,18	0,06	0,11	0,12	0,41	0,24	0,18	0,55	0,15
Sm	0,08	0,10	0,10	0,10	0,10	0,06	0,10	0,10	0,18	0,10
Gd	0,07	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,05	0,10	0,24	0,10
Dy	0,08	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,30	0,10
Hf	0,20	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20	0,10	0,20	0,37	0,10
Ta	0,13	0,20	0,15	0,20	0,15	0,13	0,10	0,34	0,19	0,10
W	0,15	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tl	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pb	260,76	83,85	104,29	140,24	139,08	333,61	72,18	176,35	198,93	57,51
Bi	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Th	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
U	0,08	0,50	0,30	0,30	0,30	0,30	0,10	0,30	0,56	0,10

Annexes

Annexe 9. Concentrations journalières des éléments majeurs et traces contenus dans les échantillons de PM₁₀ (prélevés du 15/01/2015 au 13/03/2015), obtenus avec le protocole de digestion P2 et analysés par ICP-AES et ICP-MS.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\mu\text{g.m}^{-3}$									
Al	0,27	0,21	0,02	0,07	0,10	0,40	0,06	0,09	0,18	0,19
Ca	6,69	5,73	0,77	2,38	3,27	6,35	1,21	3,39	6,16	5,68
Fe	0,44	0,37	0,13	0,16	0,26	0,65	0,10	0,25	0,35	0,41
K	0,11	0,10	0,14	0,07	0,11	0,27	0,06	0,08	0,13	0,41
Mg	0,21	0,25	0,27	0,11	0,09	0,27	0,08	0,16	0,21	0,22
S	0,32	0,34	0,54	0,35	0,59	0,94	0,38	0,41	0,41	0,80
Na	0,04	0,27	2,28	0,44	0,22	0,41	0,37	0,71	0,33	0,19
P	26,11	16,96	12,31	19,05	12,25	64,63	24,65	13,35	25,57	64,09
	ng.m^{-3}									
Sr	6,69	5,14	1,98	2,22	2,98	7,16	1,33	3,45	5,87	5,84
Ti	5,34	3,32	0,69	1,48	1,63	6,87	1,13	1,23	3,22	2,65
V	1,50	1,33	0,36	1,17	1,35	3,35	0,61	1,97	2,93	3,40
Zn	14,55	16,61	25,71	9,68	14,20	20,55	8,96	10,76	9,45	59,47
Ba	13,57	11,12	4,33	4,98	7,68	16,78	4,00	8,63	8,80	11,79
Mn	6,88	5,46	2,19	2,60	4,10	9,75	1,70	3,61	5,55	7,02
Li	0,23	0,17	0,08	0,08	0,08	0,31	0,08	0,08	0,11	0,14
Be	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Sc	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cr	2,03	1,82	1,34	1,32	2,14	2,58	1,16	1,69	1,46	1,86
Co	0,08	0,11	0,08	0,08	0,08	0,16	0,08	0,08	0,08	0,12
Ni	0,76	0,83	0,91	0,31	1,08	1,05	0,26	0,47	1,05	1,78
Cu	7,53	10,48	5,19	5,72	7,78	12,75	6,11	10,20	8,51	15,44
Ga	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ge	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
As	1,41	0,35	0,17	0,26	0,27	1,19	0,37	0,29	0,44	0,57
Se	0,76	0,20	0,20	0,20	0,20	0,28	0,20	0,20	0,20	0,45
Rb	0,42	0,28	0,10	0,13	0,20	0,57	0,10	0,14	0,27	0,46
Y	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,10	0,10	0,10	0,10
Zr	0,45	0,17	0,08	0,08	0,08	0,29	0,08	0,08	0,08	0,08
Nb	0,22	0,13	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cd	0,21	0,22	0,10	0,10	0,10	0,19	0,10	0,10	0,10	0,26
Sn	1,14	1,21	0,75	0,38	1,01	2,22	0,71	0,54	0,56	1,60
Sb	1,31	0,61	0,29	0,39	0,64	1,53	0,23	0,48	0,56	0,93
Cs	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
La	0,08	0,11	0,08	0,08	0,08	0,17	0,08	0,08	0,08	0,08
Ce	0,35	0,24	0,10	0,10	0,10	0,43	0,10	0,10	0,23	0,23
Pr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Nd	0,21	0,14	0,08	0,08	0,08	0,17	0,08	0,08	0,08	0,10
Sm	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Gd	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Dy	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Hf	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ta	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
W	0,18	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tl	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pb	160,50	75,44	86,82	76,82	106,40	272,86	31,28	89,46	48,74	92,12
Bi	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Th	0,28	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
U	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

Annexes

Annexe 10. Concentrations journalières des éléments majeurs et traces contenus dans les échantillons de PM₁₀ (prélevés du 15/01/2015 au 13/03/2015), obtenus avec le protocole de digestion P3 et analysés par ICP-AES et ICP-MS

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\mu\text{g.m}^{-3}$									
Al	0,23	0,03	0,55	0,03	0,03	0,19	0,08	0,05	0,07	0,03
Ca	7,66	4,13	0,53	3,21	3,32	6,57	0,93	5,54	8,03	4,53
Fe	0,57	0,31	0,10	0,23	0,27	0,71	0,09	0,42	0,44	0,34
K	0,18	0,09	0,12	0,15	0,13	0,31	0,06	0,12	0,21	0,36
Mg	0,22	0,16	0,23	0,14	0,07	0,27	0,02	0,25	0,27	0,14
S	0,35	0,26	0,47	0,45	0,52	0,95	0,29	0,58	0,47	0,57
Na	0,13	0,25	2,29	0,79	0,30	0,51	0,31	1,29	0,54	0,18
P	35,61	1,79	2,00	5,63	2,00	6,31	1,50	2,00	18,29	46,29
	ng.m^{-3}									
Sr	7,49	3,26	1,09	2,95	2,59	7,29	0,20	5,42	7,52	3,87
Ti	8,42	3,35	0,30	0,82	1,71	7,76	0,30	2,01	4,02	2,01
V	11,79	5,43	2,35	3,61	4,58	10,81	2,83	4,97	6,91	4,59
Zn	18,67	10,80	0,65	7,97	3,58	13,26	1,66	13,15	10,93	13,94
Ba	16,47	8,78	3,81	6,96	8,51	17,84	3,35	13,97	11,13	9,49
Mn	8,89	4,30	1,74	3,65	3,94	10,47	1,29	5,75	6,91	5,73
Li	0,37	0,17	0,05	0,10	0,10	0,42	0,05	0,25	0,28	0,21
Be	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Sc	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,11	0,05
Cr	0,62	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Co	0,23	0,08	0,05	0,05	0,05	0,25	0,05	0,05	0,16	0,10
Ni	1,03	0,72	0,12	0,43	0,84	1,19	0,08	0,78	1,33	1,11
Cu	6,36	5,49	2,11	4,70	3,94	9,20	2,51	11,30	6,31	8,38
Ga	0,09	0,05	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07	0,05	0,05
Ge	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
As	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	5,74	4,00	4,00	4,00
Se	1,45	0,20	0,24	0,27	0,24	0,59	0,32	0,58	0,56	0,93
Rb	0,70	0,35	0,10	0,31	0,28	0,85	0,16	0,33	0,52	0,50
Y	0,14	0,10	0,10	0,10	0,10	0,17	0,10	0,10	0,10	0,10
Zr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Nb	0,33	0,14	0,11	0,14	0,24	0,30	0,11	0,21	0,24	0,13
Cd	0,19	0,17	0,05	0,05	0,05	0,21	0,05	0,05	0,05	0,21
Sn	0,98	0,23	0,05	0,23	0,06	1,02	0,05	0,49	0,27	0,53
Sb	1,50	0,46	0,12	0,39	0,44	1,36	0,08	0,74	0,56	0,93
Cs	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
La	0,28	0,12	0,05	0,05	0,05	0,25	0,15	0,05	0,20	0,10
Ce	0,51	0,26	0,10	0,19	0,16	0,59	0,25	0,25	0,36	0,25
Pr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Nd	0,28	0,12	0,05	0,05	0,05	0,34	0,05	0,05	0,20	0,10
Sm	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Gd	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Dy	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Hf	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ta	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
W	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tl	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pb	197,59	63,90	80,81	110,35	105,23	288,65	30,71	139,59	61,82	80,39
Bi	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Th	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
U	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

Annexes

Annexe 11. Concentrations journalières des éléments majeurs et trace contenus dans les échantillons de PM₁₀ (prélevés du 15/01/2015 au 13/03/2015), obtenus avec le protocole de digestion P4 et analysés par ICP-AES et ICP-MS

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\mu\text{g.m}^{-3}$									
Al	1,22	0,47	0,06	0,24	0,24	1,22	0,07	0,52	0,76	0,56
Ca	13,09	6,50	0,71	3,89	4,47	8,35	1,22	8,66	9,44	7,66
Fe	0,94	0,45	0,10	0,29	0,35	0,91	0,11	0,56	0,81	0,49
K	0,38	0,17	0,13	0,16	0,17	0,51	0,09	0,27	0,55	0,37
Mg	0,49	0,31	0,25	0,23	0,18	0,42	0,09	0,40	0,53	0,32
S	0,61	0,43	0,53	0,61	0,75	1,28	0,41	0,71	1,18	0,70
Na	0,21	0,36	2,15	0,88	0,33	0,55	0,33	1,14	1,28	0,42
P	44,23	19,82	11,13	13,14	16,95	38,65	15,35	42,56	95,23	55,03
	ng.m^{-3}									
Sr	15,12	6,56	2,19	4,55	5,53	12,16	1,25	9,82	11,82	8,92
Ti	66,27	32,18	4,05	17,30	16,03	77,05	9,13	34,67	45,62	36,97
V	2,43	1,62	0,93	1,83	1,83	2,92	0,73	3,98	4,18	3,40
Zn	26,54	18,72	6,76	16,09	17,54	26,61	5,94	24,24	46,55	24,22
Ba	26,63	12,94	2,06	9,25	11,10	23,86	2,87	16,10	23,80	12,83
Mn	13,10	6,30	1,21	4,12	5,17	13,10	1,41	8,17	13,22	7,85
Li	0,68	0,30	0,03	0,18	0,20	0,69	0,11	0,36	0,51	0,34
Be	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Sc	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cr	3,79	2,13	1,92	1,52	2,30	3,06	1,39	1,82	6,35	2,13
Co	0,28	0,15	0,05	0,05	0,05	0,27	0,05	0,12	0,25	0,17
Ni	0,19	1,24	0,18	0,18	3,23	2,59	0,18	0,18	5,47	0,38
Cu	14,71	12,89	5,07	11,85	11,22	18,96	8,07	19,35	30,54	16,17
Ga	0,34	0,15	0,08	0,08	0,08	0,34	0,08	0,13	0,25	0,18
Ge	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
As	1,02	0,40	0,28	0,41	0,40	1,17	0,25	0,56	0,90	0,55
Se	0,54	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,27	0,15
Rb	1,38	0,57	0,08	0,41	0,41	1,37	0,20	0,67	1,04	0,76
Y	0,32	0,20	0,03	0,11	0,09	0,54	0,03	0,09	0,59	0,09
Zr	11,68	7,56	3,07	9,21	9,18	12,98	7,15	10,17	9,43	5,73
Nb	0,65	0,38	0,05	0,27	0,31	0,76	0,13	0,46	0,53	0,38
Cd	0,20	0,18	0,12	0,17	0,15	0,26	0,12	0,14	0,30	0,15
Sn	2,54	1,08	0,34	1,16	1,01	2,49	0,31	1,26	2,08	1,03
Sb	1,99	0,66	0,29	0,60	0,80	1,85	0,21	0,85	1,66	0,83
Cs	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
La	0,52	0,23	0,01	0,13	0,12	0,57	0,03	0,22	0,38	0,25
Ce	1,09	0,48	0,03	0,28	0,25	1,15	0,07	0,45	0,78	0,47
Pr	0,22	0,11	0,08	0,08	0,08	0,22	0,08	0,08	0,15	0,08
Nd	0,50	0,21	0,05	0,12	0,10	0,57	0,08	0,20	0,36	0,23
Sm	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,08	0,08	0,08	0,05
Gd	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,05	0,05	0,10	0,05
Dy	0,07	0,06	0,03	0,05	0,04	0,12	0,03	0,04	0,14	0,03
Hf	0,47	0,31	0,16	0,39	0,39	0,52	0,34	0,42	0,39	0,25
Ta	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
W	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tl	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pb	249,76	74,50	68,07	117,69	116,48	320,89	28,67	100,49	164,96	72,71
Bi	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Th	0,16	0,09	0,03	0,06	0,04	0,22	0,04	0,07	0,19	0,07
U	0,11	0,11	0,05	0,09	0,08	0,20	0,05	0,07	0,28	0,06

Annexes

Annexe 12. Concentrations journalières des éléments majeurs et trace contenus dans les échantillons de PM₁₀ (prélevés du 15/01/2015 au 13/03/2015), obtenus avec le protocole de digestion P5 et analysés par ICP-AES et ICP-MS

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\mu\text{g.m}^{-3}$									
Al	0,41	0,21	0,25	0,15	0,17	0,85	0,07	0,26	0,60	0,39
Ca	4,91	3,03	0,51	2,60	2,54	4,07	0,66	3,29	4,41	3,96
Fe	0,38	0,23	0,07	0,16	0,19	0,52	0,09	0,27	0,25	0,25
K	0,15	0,34	0,45	0,44	0,45	0,47	0,45	0,46	0,45	0,41
Mg	0,16	0,16	0,16	0,11	0,07	0,19	0,03	0,17	0,14	0,11
S	0,25	0,29	0,31	0,39	0,53	0,91	0,23	0,53	0,63	0,52
Na	0,46	0,94	0,68	0,58	0,26	0,42	0,37	1,01	0,27	0,31
P	56,21	34,72	48,63	46,69	47,79	50,91	48,54	49,35	48,29	43,04
	ng.m^{-3}									
Sr										
Ti	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
V	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Zn	0,75	0,93	5,42	0,75	0,75	2,79	2,38	1,12	17,99	13,90
Ba	5,38	3,55	8,12	3,55	8,24	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55
Mn	7,21	6,89	8,74	4,55	4,55	4,55	4,55	4,55	4,55	4,55
Li	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Be	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Sc	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cr	2,16	0,57	1,56	0,97	2,10	2,06	1,56	1,29	2,13	1,79
Co	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ni	1,45	0,55	1,53	1,10	2,05	11,54	2,48	3,80	2,80	1,72
Cu	27,57	14,98	33,35	10,38	14,02	10,12	18,53	11,95	17,51	15,67
Ga	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ge	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
As	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,50	0,30	0,30	0,30	0,30
Se	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Rb	0,83	0,50	0,50	0,50	0,95	0,95	0,50	0,71	1,17	0,87
Y	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Zr	0,49	1,15	0,82	1,31	1,05	1,01	1,65	0,77	2,01	1,36
Nb	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cd	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Sn	1,33	1,40	2,38	0,51	3,65	3,78	4,54	0,84	3,01	0,96
Sb	0,50	0,50	0,50	0,50	1,14	0,25	1,70	0,50	1,17	1,04
Cs	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
La	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ce	0,30	0,30	0,30	0,30	0,59	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Pr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Nd	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Sm	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Gd	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Dy	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Hf	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ta	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
W	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tl	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pb	106,50	54,36	105,08	84,94	200,93	70,47	114,87	58,15	94,64	84,55
Bi	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Th	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
U	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

Résumé

Lorsque des teneurs en matières minérales élevées sont présentes dans les particules atmosphériques (PM), une attention particulière doit être accordée au choix des protocoles de digestion acide appropriés pour l'analyse chimique des analytes métalliques. Nous rapportons une étude comparative des rendements de récupération d'éléments métalliques de cinq procédures différentes de digestion acide pré-analytique d'échantillons de PM₁₀ au niveau d'un fond urbain dans la ville de Constantine où les poussières sont riches en minéraux. Cinq matériaux de référence (NIST 1633b, UPM 1648, NAT-7, SO-2 et SO-4) ont également été mis en solution avec les mêmes protocoles. Les procédures d'extraction acide sélectionnées sont largement utilisées pour l'analyse chimique des particules et comprennent: P1 (HNO₃/HF/HCl), P2 (HCl/HNO₃), P3 (HCl/H₂O₂/HNO₃), P4 (HNO₃/HF/HClO₄), P5 (HNO₃/H₂O₂); ce dernier est assisté par micro-ondes. Les rendements de récupération des éléments majeurs et traces qui sont généralement déterminés dans les PM pour les études d'attribution des sources ont mis en évidence de grandes différences. Pour la plupart des éléments, les procédures d'extraction totales (nécessitant l'utilisation de HF) ont permis une récupération complète des ETM, en particulier pour les éléments associés aux espèces d'aluminosilicates et aux oxydes résistants aux attaques acides faibles. En revanche, dans les protocoles d'extraction sans HF, des rendements de récupération faibles ont été obtenus pour des éléments tels que Al, Ti, Zr, Sc et d'autres éléments associés au silicate d'aluminium dans des échantillons de PM₁₀ à forte charge en poussières minérales. Il est à souligner que la méthode européenne de digestion normalisée devrait être appliquée spécifiquement aux métaux pour lesquels elle a été élaborée, mais la prudence s'impose lorsque l'analyse d'autres éléments dans les particules est nécessaire. Lorsque des études d'attribution des sources de PM sont réalisées, il est fortement recommandé d'envisager la dissolution totale des échantillons en utilisant HF afin d'assurer la fiabilité des résultats.

Mots-clés: PM₁₀; extraction totale; extraction partielle; éléments métalliques; méthode de digestion EN-14902.

Abstract

When high mineral loads in atmospheric particulate matter (PM) are present, particular attention should be paid to the selection of appropriate acidic digestion protocols for wet chemical analysis. We report on a comparative study of elemental recovery yields from five different pre-analytical acid digestion procedures for mineral-rich urban background PM₁₀ samples collected in the city of Constantine (Northeastern Algeria). Five reference materials (NIST 1633b, UPM 1648, NAT-7, SO-2 and SO-4) were also digested according to the same protocols. The selected acidic digestion procedures are widely used for PM chemical analysis, and comprise: P1 (HNO₃/HF/HCl), P2 (HCl/HNO₃), P3 (HCl/H₂O₂/HNO₃), P4 (HNO₃/HF/HClO₄) and P5 (HNO₃/H₂O₂); the latter is assisted with micro-wave digestion. Elemental recovery yields were compared for major and trace elements typically determined in PM for source apportionment analysis and the results evidenced large differences. For most elements, the bulk extraction procedures (requiring the use of HF) allowed a full elemental recovery, particularly for elements that are associated with aluminum-silicate species and oxides that are resistant to mild acid attack. In contrast, in the extraction protocols without HF, low recovery yields were obtained for elements such as Al, Ti, Zr, Sc, and other aluminosilicate-related elements in PM₁₀ samples with high mineral dust load. We highlight that the European standard digestion method EN-14902: 2005 should be applied specifically for the metals for which this method was developed, but caution should be taken when the analysis of other elements in PM is required, especially in urban areas where road and vehicle wear dust is likely to be a major component of ambient PM. When using wet chemistry analysis for PM source apportionment studies, we strongly recommend HF bulk dissolution of samples to ensure the reliability of the geochemical information when coupled with an appropriate analytical tool.

Keywords: PM₁₀; bulk extraction; partial extraction; metallic elements; digestion method EN-14902

ملخص

عندما تكون كمية المواد المعدنية في الغبار الجوي عالية، ينبغي إيلاء اهتمام خاص لاختيار بروتوكولات الاستخلاص الحمضية المناسبة للتحليل الكيميائي. نحن نبحت عن دراسة مقارنة لعائدات الاستخلاص من خمسة بروتوكولات مختلفة لتحليل عينات PM_{10} غنية بالمعادن و التي تم جمعها في مدينة قسنطينة (شمال شرق الجزائر). كما تم تحليل خمسة مواد مرجعية ($NIST\ 1633b, UPM\ 1648, NAT-7, SO-2\ et\ SO-4$) وفقا للبروتوكولات نفسها. وتستخدم إجراءات الاستخلاص الحمضية المختارة على نطاق واسع للتحليل الكيميائي، وتشمل: $P1\ (HNO_3 / HF / HCl), P2\ (HCl/HNO_3), P3\ (HCl / H_2O_2 / HNO_3), P4\ (HNO_3 / HF / HClO_4), P5\ (HNO_3 / H_2O_2)$. تمت مقارنة عوائد الاستخلاص العنصري للعناصر الكيميائية التي تحدد عادة في دراسة توزيع مصادر الغبار والنتائج أظهرت اختلافات كبيرة. بالنسبة لمعظم العناصر، فإن إجراءات الاستخراج الكلي (التي تتطلب استخدام HF) سمحت باستخلاص المعادن بشكل كلي، وخاصة بالنسبة للعناصر المرتبطة بأنواع مثل سيليكات الألمنيوم والأكاسيد التي تكون مقاومة لهجوم حمضي خفيف. وعلى النقيض من ذلك، بروتوكولات الاستخراج الجزئية التي لا تستعمل HF أدت إلى العائدات استخلاص منخفضة لعناصر مثل Sc, Zr, Ti, Al ، وغيرها من العناصر ذات الصلة بالألومنيوم في عينات PM_{10} التي تحتوي على نسبة مرتفعة من الغبار المعدني. ونحن نسلط الضوء على أن الطريقة الأوروبية المرجعية: EN-14902:2005 يجب أن تطبق على وجه التحديد للمعادن التي تممن أجلها تطوير هذه الطريقة، ولكن ينبغي توخي الحذر عند تحليل العناصر الأخرى، وخاصة في المناطق الحضرية حيث تكون معرضة للطرق و غبار السيارات. عند استخدام التحليل الكيميائي لدراسات توزيع مصادر الغبار فنحن نوصي بشدة باستعمال HF لضمان موثوقية المعلومات الجيوكيميائية عندما يقترن مع أداة تحليلية مناسبة.

الكلمات الدالة:

EN-14902، الطريقة الأوروبية المرجعية، PM_{10} : الاستخلاص الكلي، الاستخلاص الجزئي، العناصر المعدنية.