



HAL
open science

Spéciation des métaux Pb, Zn, Cd dans les poussières en suspension dans l'air ambiant par extractions chimiques et pae ESEM-EDS automatisé

Grégory Lecornet, Esperanza Perdrix, Patrice Delalain

► To cite this version:

Grégory Lecornet, Esperanza Perdrix, Patrice Delalain. Spéciation des métaux Pb, Zn, Cd dans les poussières en suspension dans l'air ambiant par extractions chimiques et pae ESEM-EDS automatisé. 18. Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2002), Dec 2002, Paris, France. ineris-00972400

HAL Id: ineris-00972400

<https://ineris.hal.science/ineris-00972400>

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SPECIATION DES METAUX Pb, Zn, Cd DANS LES POUSSIERES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT PAR EXTRACTIONS CHIMIQUES ET PAR ESEM-EDS AUTOMATISE.

Grégory LECORNET*(1), Esperanza PERDRIX (1), Patrice DELALAIN (2)

(1) Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul,
BP 838, 59508 Douai.
Lecorney@ensm-douai.fr

(2) Direction des Risques Chroniques - Unité de Chimie Analytique Environnementale
INERIS Parc technologique ALATA, B.P. N° 2 60550 Verneuil-en-Halatte.
Patrice.Delalain@ineris.fr

TITLE

Speciation of lead, zinc and cadmium in ambient air dust combining selective chemical extractions and individual particle analysis by ESEM-EDS.

ABSTRACT

To evaluate the toxicity, the biodisponibility and the environmental behaviour of metals like Pb, Zn, Cd in ambient air dust, it is necessary to determine the speciation of these elements, i.e their main physico-chemical species. A chemical extraction procedure has been defined and optimized for pure species of Pb, Zn and Cd (sulfate, sulphur, carbonate and oxide). Three fractions were selected: soluble, oxidisable and reducible. Then it has been applied to real ambient air dust samples:

- a certified reference material NIST 1648 "Urban particulate matter";
- ambient air dust sampled close to a lead and zinc smelter.

For the NIST 1648, the results were compared to the speciation obtained by Profumo et al. (1998) and Huggins et al. (2000). For the ambient air dust, the results were compared to the individual particle analysis done by ESEM-EDS.

RESUME

Pour évaluer la toxicité, la biodisponibilité et le comportement dans l'environnement des métaux Pb, Zn et Cd, il est nécessaire de connaître leur spéciation, c'est à dire de déterminer leurs principales espèces physico-chimiques. Dans ce but, un protocole d'extractions chimiques a été défini et optimisé pour des espèces pures (sulfates, sulfures, carbonates et oxydes). Trois fractions ont été choisies: soluble, réductible et oxydable. Ce schéma a été appliqué à deux échantillons de poussières en suspension :

- un échantillon de poussières urbaines NIST 1648 ;
- des poussières prélevées dans l'air ambiant à proximité d'un site industriel émetteur de métaux lourds.

Dans le cas des poussières NIST, la « distribution chimique » de Pb, Zn et Cd, établie avec notre protocole, est comparée à celles obtenues par Profumo et al. (1998) et Huggins et al. (2000). Dans le cas des poussières à proximité d'un émetteur industriel, une comparaison est effectuée entre notre « distribution chimique » et une analyse statistique de la composition élémentaire de particules individuelles par ESEM-EDS automatisé.

1. INTRODUCTION

L'atmosphère est un milieu de transfert de matière particulaire émise, soit directement par les sources naturelles (mer, sols, volcans ...) ou anthropiques (trafic, industrie, chauffage ...), soit formée secondairement par conversion gaz-particule (conversion du SO₂ gazeux en sulfate particulaire par exemple). Ces particules peuvent véhiculer aussi bien des éléments nutritifs indispensables aux cycles de vie que des polluants néfastes pour la santé humaine et les écosystèmes.

Dans ce travail, nous avons étudié la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium, émis dans l'atmosphère par un site pyrométallurgique de production de plomb et de zinc, essentiellement sous forme particulaire.

1.1 La source industrielle

Le site pyrométallurgique, situé dans le nord de la France, comprend deux unités industrielles: l'une de production de plomb et l'autre de production de zinc. Il est à l'origine d'importantes émissions atmosphériques de plomb, zinc et cadmium (le cadmium étant naturellement présent dans les minerais). Les procédés classiques utilisés passent par une première étape de calcination du sulfure de plomb ou de zinc (minerai) pour produire de l'oxyde. Dans une seconde étape, l'oxyde est mélangé avec un fondant et du coke et réduit en plomb ou en zinc métallique par traitement dans un haut-fourneau [Hiscock, 1984]. Les hautes températures mises en jeu conduisent à la formation de particules fines, micrométriques ou sub-micrométriques.

1.2 Intérêt d'établir la spéciation des métaux lourds

Outre leur nombre, deux facteurs principaux déterminent les effets des particules sur la santé humaine : la taille et la composition chimique. La taille détermine le niveau de déposition des particules inhalées : les plus grosses restent dans la partie extra-thoracique tandis que jusqu'à 50% des particules ultrafines (< 1 µm) se déposent dans les alvéoles pulmonaires. L'effet de la composition chimique des particules sur la santé humaine est plus sujet à controverse. Cependant, il est difficile d'imaginer que les caractéristiques chimiques, en particulier la solubilité, l'acidité, la teneur en éléments toxiques ou en substances nocives, ne jouent pas un rôle [Harrison et Yin, 2000]. L'assimilation des éléments traces par le corps humain s'effectue par l'intermédiaire d'espèces ou de formes chimiques particulières [Lagarde et Leroy, 1995]. Celles-ci peuvent différer notablement d'une source d'émission à l'autre.

Divers travaux traitent de l'étude des poussières émises par les sites de production de plomb et de zinc. Les prélèvements ont été réalisés par filtration [Ragaini et al., 1977 ; Clevenger et al., 1991 ; Aragon Pina et al., 2000] ou impaction [Spear et al., 1998]. Les analyses chimiques ont été conduites globalement (XRF, NAA, ICP-AES, XRD, XPS, extractions chimiques, ...) ou sur des particules individuelles (microanalyse X, MEB-EDS). Cette multiplicité des moyens témoigne d'une méthodologie difficile à définir, actuellement l'objet de recherches actives.

En outre, la plupart de ces études se basent sur des prélèvements effectués dans l'enceinte d'une usine ou dans sa proximité immédiate. Aucune d'entre elles ne traite de l'évolution de la spéciation de ces éléments dans l'air ambiant. Or, après leur émission, les particules contenant du plomb et du zinc sont exposées aux agents atmosphériques organiques et minéraux, gazeux et particulaires ainsi qu'à la lumière solaire. Différentes réactions chimiques sont alors susceptibles de se produire, dont la plus probable est une d'oxydation.

Dans le cas de la source industrielle étudiée, des travaux antérieurs ont montré que les principales espèces de plomb et de zinc émises étaient des sulfures (PbS, ZnS), ainsi que des sulfates et des oxysulfates de plomb [Sobanska et al., 1999 ; Batonneau et al., 2001]. Compte-tenu de la rapidité avec laquelle ces espèces sulfurées s'oxydent en laboratoire, il est probable qu'elles subissent aussi une oxydation dans l'atmosphère, due non seulement à la présence d'oxygène dans l'air, mais aussi à celle de dioxyde de soufre provenant du grillage des minerais.

Le but de cette étude est de trouver une méthodologie, simple à mettre en oeuvre, pour caractériser l'évolution de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans l'air ambiant. Un intérêt particulier est accordé à la distinction des espèces sulfurées et sulfatées. A cette fin, la méthode des

extractions chimiques sélectives, largement utilisée pour établir la distribution chimique d'éléments polluants dans diverses matrices solides (sols, sédiments, déchets), a été retenue.

Une revue bibliographique sur les schémas d'extractions existants et appliquée aux aérosols a été menée, afin de déterminer les fractions et les conditions expérimentales à optimiser. Le schéma d'extractions retenu comporte quatre étapes qui sont appliquées, en parallèle, sur des échantillons pris séparément :

- extraction par l'eau pour déterminer les espèces solubles ;
- extraction par l'hydroxylamine pour déterminer les espèces réductibles ;
- extraction par le peroxyde d'hydrogène pour déterminer les espèces oxydables ;
- attaque totale par un mélange acide nitrique-peroxyde d'hydrogène.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Optimisation du schéma d'extractions

L'optimisation a été effectuée par la méthode des plans d'expériences, en utilisant, pour chaque fraction du schéma, l'espèce pure ou le matériau approprié :

- pour la fraction soluble, l'extraction a été optimisée sur les sulfates ;
- pour la fraction réductible, l'extraction a été optimisée sur les oxydes ;
- pour la fraction oxydable, l'extraction a été optimisée sur les sulfures ;
- l'attaque totale a été testée sur le matériau certifié NIST 1648.

2.1.1. Produits

- *Plomb* : oxyde de plomb jaune (puriss. p.a., Fluka), carbonate de plomb basique (purum. p.a., Fluka), sulfure de plomb (pur, Riedel-de-Haen), sulfate de plomb (pur, Riedel-de-Haen).
- *Zinc* : oxyde de zinc (purum. p.a., Fluka), carbonate de zinc basique (purum. p.a., Fluka), sulfure de zinc (pur, Riedel-de-Haen), sulfate de zinc heptahydrate (puriss. p.a., Fluka).
- *Cadmium* : oxyde de cadmium brun (purum. p.a., Fluka), carbonate de cadmium (extra pur, Riedel-de-Haen), sulfure de cadmium (pur, Riedel-de-Haen), sulfate de cadmium hydrate (puriss. p.a., Fluka).
- *NIST 1648 'Urban particulate matter'* : poussières urbaines, matériau certifié de référence par le National Institute of Standards and Technology

2.1.2. Réactifs

- Eau ultrapure, système USF, résistivité=0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Hydroxylamine hydrochloride, 98%, Aldrich
- Peroxyde d'hydrogène, 30%, Merck
- Acétate d'ammonium, p.a., Riedel-de-Haen

2.1.3. Plans d'expériences

Ils ont servi à optimiser des paramètres expérimentaux du schéma d'extractions. Le nombre de facteurs à optimiser étant faible, ce sont des plans factoriels complets à deux niveaux qui ont été choisis.

2.2. Prélèvement dans l'air ambiant

- *Site de prélèvement* : le prélèvement de particules en suspension dans l'air ambiant a été réalisé à 1km de la fonderie de plomb et de zinc, sous les vents dominants.
- *Matériel de prélèvement* : un préleveur Partisol Spéciation permettant de prélever simultanément sur quatre voies des particules PM 10 à 1m³/h a été utilisé. Pour les extractions, les particules sont recueillies sur des filtres en téflon (Gelman Zefluor) de diamètre 47mm et de porosité 2 μm . Pour les analyses par ESEM EDS, on utilise des filtres en polycarbonate (Millipore ATTP) de diamètre 47mm et de porosité 0,8 μm .

2.3. ESEM-EDS

Le microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) utilisé est le modèle Quanta 400 de FEI. Il est couplé à la microanalyse X par dispersion d'énergie (EDS) avec un détecteur Si (Li) et possède une platine motorisée 5 axes qui permet l'analyse automatique de particules individuelles.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Optimisation du schéma d'extractions

3.1.1. Résultats de l'optimisation

Pour chaque fraction, certains paramètres expérimentaux comme le volume d'extractant, le temps d'extraction et la température ont été optimisés par le plan d'expériences. Il en résulte le schéma d'extraction suivant :

- pour la fraction soluble : extraction par 30 mL d'eau ultrapure à 60°C pendant 3h ;
- pour la fraction réductible : extraction par 15 mL d'hydroxylamine 0,25 mol/L à 25°C pendant 5h ;
- pour la fraction oxydable : attaque par 2*10mL de peroxyde d'hydrogène jusqu'à évaporation et reprise par 15 mL d'acétate d'ammonium 3 mol/L pendant 3h ;
- pour l'attaque totale : minéralisation micro-ondes par 10 mL d'acide nitrique .

3.1.2. Application aux particules NIST 1648

Le schéma d'extractions a été appliqué aux poussières urbaines NIST 1648 pour des masses de 1 mg déposées sur des filtres en téflon. Pour chaque fraction, trois échantillons de poussières ont été utilisés. Les résultats des extractions sont présentés dans la figure 1 (la barre verticale correspond au minimum et au maximum des valeurs obtenues).

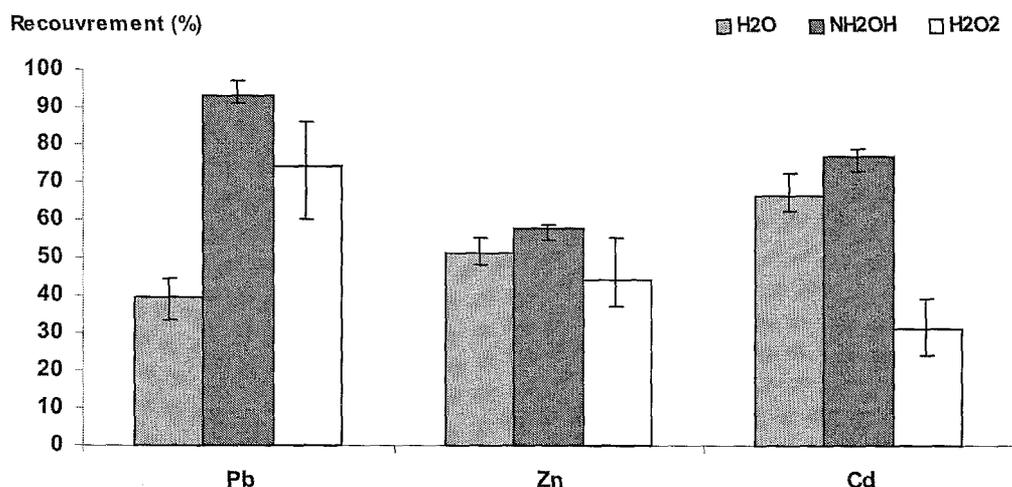


Figure 1. Taux de recouvrement de Pb, Zn et Cd pour les extractions appliquées au NIST 1648.

Pour quantifier la distribution chimique de chaque élément, nous avons posé un système de quatre équations linéaires à quatre inconnues. L'hypothèse est que la quantité de métal mise en solution par un extractant est une combinaison linéaire des quantités extraites de ce métal pour chacune des espèces pures. En résolvant ce système, on détermine le pourcentage de chaque espèce présente. Pratiquement, la résolution du système ne conduit pas toujours à des solutions physiquement acceptables. Des hypothèses supplémentaires sont alors formulées quant à la présence, par exemple, d'une espèce non prise en compte a priori et dont le comportement chimique diffère de celui des autres espèces retenues auparavant.

3.1.3. Comparaison avec les résultats d'Huggins et al. (2000)

Huggins et al. ont étudié la spéciation de plusieurs métaux dont le plomb, le zinc et le cadmium dans les poussières NIST 1648 par des techniques physiques d'absorption de rayons X très énergétiques, l'EXAFS et le XANES, afin de déterminer l'environnement chimique des métaux. Leurs résultats sont ici comparés avec les résultats obtenus par nos extractions chimiques.

- **Plomb** : la résolution du système d'équations, décrivant les résultats des extractions chimiques, conduit à supposer un mélange de sulfates et d'oxydes de plomb. Ceci est compatible avec les résultats d'Huggins et al. qui propose le plomb sous forme d'ions Pb^{2+} en coordination oxygène.
- **Zinc** : la résolution du système conduit à supposer un mélange de sulfates de zinc (44-52%) et d'autres espèces encore inconnues, dont la caractéristique majeure est qu'elles n'ont pas été solubilisées par nos extractions. Ceci est compatible avec les résultats d'Huggins et al. qui propose le zinc sous forme d'un mélange de sulfate de zinc hydraté et d'autres formes non déterminées.
- **Cadmium** : la résolution du système conduit à un mélange de sulfates de cadmium (70-85%) et d'autres espèces qui n'ont pas été extraites par nos extractions. Ceci est compatible avec les résultats d'Huggins et al. qui propose le cadmium sous forme d'un mélange de sulfates et de silicates de cadmium.

3.1.4. Comparaison avec les résultats de Profumo et al. (1998)

Profumo et al. ont étudié la spéciation du cadmium dans les poussières NIST 1648 par des extractions chimiques, menées séquentiellement dans l'ordre suivant :

- fraction 1 (Cd soluble) : 10 mL d'eau ultrapure, 2 mn ultrasons + 5mn agitation ;
- fraction 2 (CdO): 10 mL de tampon citrate pH=7,4, 2 mn ultrasons + 5mn agitation ;
- fraction 3 (Cd): 10 mL de nitrate d'ammonium 1M pH=4,6, 2 mn ultrasons + 5mn agitation ;
- fraction 4 (CdS): 3 mL d'acide nitrique, 60 mn à reflux.

Profumo et al. (mode séquentiel)	Notre étude (mode parallèle)
Cd soluble =1,8% Cd =10%, CdO =64% CdS =23%	CdSO ₄ = 70-85% Cd - autres espèces = 15-30%

Tableau 1. Comparaison des résultats.

Les différences importantes entre les résultats de notre étude et celle de Profumo et al. (Tab 1) peuvent en partie s'expliquer par le mode séquentiel ou parallèle utilisé et par le choix des réactifs. Le mode séquentiel, en effet, tend à générer une accumulation d'incertitudes, augmentant l'imprécision au fur et à mesure des extractions successives. Cependant la faible quantité de Cd mis en solution dans la fraction soluble de Profumo et al. , par rapport à la nôtre, est étonnante. Du fait de la solubilité importante des sulfates, seule une limitation cinétique peut expliquer cette différence.

3.2. Prélèvement dans l'air ambiant

3.2.1. Résultats extractions

Notre protocole d'extractions chimiques a été appliqué aux poussières prélevées dans l'air ambiant. Les teneurs en métaux du prélèvement du 25/07/2002 étaient de : Pb 281 ng/m³, Zn 188 ng/m³ et Cd 9 ng/m³. Les résultats de ces extractions sont présentées dans la figure 2.

Les quantités de métaux extraites sont très proches de celles des poussières NIST 1648 (cf. Fig.1). Les quantités de Zn et de Cd mises en solution par l'extraction à l'eau sont cependant plus importantes, ce qui suggère une plus grande proportion d'espèces sulfatées.

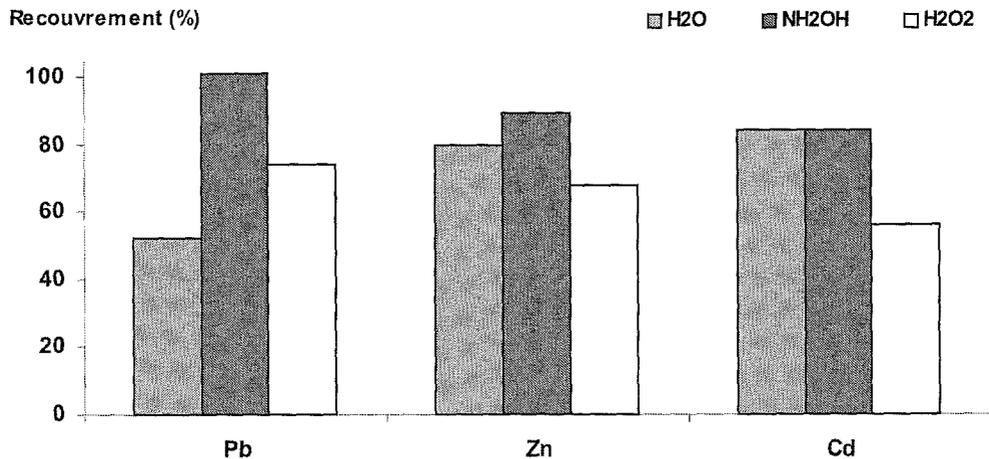


Figure 2. Taux de recouvrement du Pb, Zn et Cd pour les extractions appliquées aux poussières prélevées dans l'air ambiant.

3.2.2. Résultats de l'analyse par ESEM-EDS

L'analyse automatique a permis d'analyser 1345 particules dont 626 contenant du plomb ou du zinc. Le cadmium n'a pas été détecté au cours de ces analyses.

3.2.3. Comparaison des extractions chimiques et de l'analyse ESEM-EDS

	Extractions chimiques	ESEM-EDS
Pb	mélange oxydes + sulfates	association Pb-Si et Pb-Cl
Zn	mélange sulfates (69-89%) + autres espèces peu solubles	association Zn-S : Zn-S, Zn-S-Ba, Zn-S-Cl, Zn-S-Cl-Na-Al association Zn-Si : Zn-Si, Zn-Si-Al, Zn-Si-Al-Fe

Tableau 2. Comparaison des résultats.

Pour le plomb, les différences observées entre les deux méthodes (non détection des associations Pb-O et Pb-S par ESEM-EDS) s'expliquent notamment par les problèmes de déconvolution de l'interférence Pb/S et par la non prise en compte des éléments légers (O, C, N) en analyse automatique.

Pour le zinc, en revanche, les résultats des deux méthodes coïncident et se complètent, suggérant que les espèces peu solubles de zinc pourraient être de nature silicatée ou alumino-silicatée.

4. CONCLUSION

Nous avons mis en évidence l'oxydation des espèces de Pb et de Zn dans l'air ambiant en montrant que par, rapport à l'émission, la quantité de sulfures était devenue très faible.

Cette étude a aussi permis de montrer la cohérence et la complémentarité entre les extractions chimiques (semi-quantification) et les méthodes physiques (identification), confirmant la pertinence de leur association.

Remerciements:

Les auteurs remercient pour leur soutien A.R.M.I.N.E.S., la Région Nord-Pas-de-Calais et le ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (actions du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air).

BIBLIOGRAPHIE

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