

Analyse des prélèvements atmosphériques

Introduction

Une fois l'échantillon prélevé, une phase de préparation est généralement nécessaire avant de pouvoir réaliser l'analyse. Cette phase de préparation nécessite la désorption ou la mise en solution de l'agent chimique d'intérêt pour pouvoir effectuer son dosage.

Préparation des échantillons	2
En chimie minérale.....	2
En chimie organique.....	3
Techniques analytiques	3
Performances.....	3
En chimie minérale.....	4
En Chimie organique	5
Auteurs	6
Historique	6

PREPARATION DES ECHANTILLONS

EN CHIMIE MINERALE

Il existe peu de méthodes d'analyse directe d'un prélèvement atmosphérique, à l'exception de l'analyse gravimétrique, de l'analyse de silice cristalline par diffraction des rayons X (DRX) ou de l'analyse des métaux par fluorescence X. Dans les trois cas, seul le support de prélèvement est analysé et les dépôts sur les parois du dispositif de collecte ne sont pas forcément pris en compte. Dans le cas de l'analyse gravimétrique, il est possible d'utiliser des capsules internes dans une cassette ou d'utiliser des dispositifs réputés pour leur « absence » de dépôts sur les parois. Dans le cas de la silice, la courbe d'étalonnage est construite sur la base de prélèvements représentatifs d'un prélèvement réel, c'est à dire avec le même type de dispositif de collecte. Le biais induit par le dispositif de collecte est donc intégré dans la méthode.

Toutes les autres méthodes d'analyse en chimie minérale nécessitent une préparation plus ou moins complexe des échantillons pour permettre la mise en solution des particules ou des gaz. Il faut s'assurer que l'étape de préparation n'engendre pas de biais lors du transfert et/ou du traitement des échantillons : perte de matière, mise en solution ou désorption insuffisante.

La solution la plus simple pour limiter ce type de biais est de réaliser la mise en solution des particules directement à l'intérieur du dispositif de prélèvement. Dans ce cas, les dépôts sur les parois sont pris en compte. Cependant, cela n'est possible que pour un nombre restreint de dispositifs de prélèvement et de méthodes de préparation. Il est souvent nécessaire de sortir le support de collecte du dispositif de prélèvement pour le mettre dans un récipient adapté à la méthode de préparation. Les parois du dispositif sont alors rincées avec un solvant adéquat et la solution de rinçage est jointe au support de prélèvement.

Trois types de mise en solution sont possibles:

- ◆ la minéralisation par voie humide par ajout d'un ou plusieurs réactifs, généralement des acides concentrés. Pour les éléments réfractaires, il est souvent nécessaire de chauffer les échantillons afin d'augmenter l'efficacité de la minéralisation. Le chauffage peut se faire à l'aide de plaque ou de bloc chauffants ou encore par minéralisation assistée par micro-ondes à pression atmosphérique ou sous pression.
- ◆ la minéralisation par voie sèche, par ajout d'un fondant en poudre comme par exemple le tétraborate de lithium et chauffage à haute température à l'aide d'un four ou d'un brûleur. Cette technique permet d'obtenir une perle qui peut être analysée directement ou reprise dans une solution d'acide dilué pour analyse en solution.
- ◆ L'extraction, en fonction de la solubilité des particules avec un solvant approprié, à température ambiante, aux ultrasons ou par chauffage.

Quelle que soit la méthode de mise en solution utilisée, son efficacité doit être évaluée à l'aide d'échantillons certifiés ou de matériaux de référence, lorsqu'ils existent. Il est également possible de vérifier son efficacité vis-à-vis des aérosols prélevés en échantillonnant sur le terrain un peu de poussières sédimentées de ces aérosols et en testant la méthode de mise en solution de ces poussières en laboratoire avant analyse des aérosols. Il convient d'adapter la méthode de minéralisation au support de collecte : les quantités de réactifs mises en œuvre doivent être ajustées pour garantir la solubilisation complète des espèces collectées et du support si nécessaire.

Dans le cas d'analyse d'éléments en fonction de leur solubilité, ce problème d'efficacité de minéralisation ne se pose pas. En effet, par définition, l'intégralité de la phase soluble se retrouve dans le réactif. La solubilité dépend de l'agent chimique mais également du réactif utilisé. Ainsi, la solubilité d'un agent chimique à l'eau sera différente de sa solubilité par rapport à une solution acidifiée ou à une solution tampon. Lors d'une extraction d'éléments solubles, il est donc nécessaire de préciser le réactif utilisé (exemple du chrome hexavalent)

EN CHIMIE ORGANIQUE

La phase de préparation consiste essentiellement à désorber la ou les substances d'intérêt du support de collecte. Cette opération se fait généralement à l'aide de solvants de polarité relativement élevée. Le choix du solvant se fait en fonction de la substance à désorber, de la nature du support poreux utilisé comme substrat de collecte mais également de la technique analytique utilisée pour la quantification. En effet, si l'utilisation de solvants très polaires facilite l'étape de désorption de la substance, elle n'est pas toujours compatible avec l'utilisation d'une technique analytique ou d'un détecteur.

Des techniques alternatives à la désorption solvant ont été développées et commencent à être utilisées en routine dans les laboratoires. C'est le cas notamment de la désorption thermique dont les principes sont connus et exploités depuis plusieurs dizaines d'années, mais c'est seulement dans les années 1990 avec l'automatisation du passage d'échantillon, que la désorption thermique prend véritablement son essor en tant que technique analytique de routine en laboratoire.

Aujourd'hui incontournable dans certains domaines tels que l'environnement ou l'air intérieur, cette technique présente l'avantage d'être extrêmement sensible et ne nécessite ni manipulation au laboratoire ni utilisation de solvant.

Son principe est le suivant : les polluants chimiques piégés sur un ou plusieurs supports adsorbants à l'intérieur du dispositif de prélèvement, sont désorbés sous l'effet de la température pour être à nouveau adsorbés sur un piège froid, il s'agit de l'adsorption secondaire ou encore de cryo-focalisation. Le piège froid est ensuite chauffé très rapidement de manière à diriger tous les polluants vers la colonne chromatographique dans un intervalle de temps très court.

La division du débit de désorption avant et après l'adsorption secondaire permet d'ajuster les quantités de polluants introduites dans la colonne en fonction des gammes d'étalonnages du détecteur.

Les principales limites actuelles de cette technique sont le caractère non universel et non idéal des adsorbants thermodésorbables, les difficultés d'étalonnage pour certaines substances et les possibilités limitées de ré-analyse d'un échantillon.

Pour certaines substances, il est nécessaire de procéder à un changement de structure chimique par réaction. Cette transformation chimique peut intervenir au moment du prélèvement, sur le substrat, il s'agit de la chimisorption, ou bien lors d'une des étapes de la préparation, ou encore lors de l'analyse. Cette transformation a pour but, soit de stabiliser la substance à doser car elle est très réactive, soit de la séparer d'autres substances présentes dans le prélèvement, soit de la rendre visible par le moyen de détection utilisé par l'appareil d'analyse.

TECHNIQUES ANALYTIQUES

PERFORMANCES

Deux caractéristiques sont essentielles dans le choix de la technique analytique pour l'analyse d'une substance : la sensibilité et la sélectivité.

La **sensibilité** d'une technique est sa capacité à mesurer de faibles quantités de substances. Elle est caractérisée par la limite de quantification et la limite de détection pour une substance. La limite de détection (LD) est la quantité la plus faible de substance à partir de laquelle le détecteur fournit un signal qui se distingue du bruit de fond. Il est communément admis que cette distinction devient possible à partir de 3 fois la taille (en hauteur ou en aire de signal) ou l'écart-type du bruit de fond. La limite de quantification (LQ) est la valeur de concentration mesurable à partir de laquelle la taille du bruit de fond n'a plus d'impact significatif sur la quantification de la substance. Là encore, il est admis que cette valeur peut être estimée comme équivalente à 9 ou 10 fois la variation (écart-type) du bruit de fond dans les blancs analytiques. Par

bruit de fond, il faut entendre les fluctuations du signal fourni par le détecteur dans les conditions d'utilisation pour la substance d'intérêt, en l'absence de cette substance.

Il convient de distinguer les LD et LQ dites « instrumentales », basées sur la mesure du bruit de fond en l'absence de matrice ou de composés interférents, des LD et LQ de la méthode dans son ensemble qui tiennent compte à la fois de l'effet de la matrice et des composés interférents sur le bruit de fond. Ce sont ces dernières qui doivent être calculées pour définir les performances d'une méthode. Elles correspondent à la plus petite quantité de substance piégée sur le substrat de collecte qu'il est possible de détecter (LD) ou de quantifier (LQ) avec une fiabilité acceptable dans les conditions fixées par la méthode.

La méthode de détermination basée sur la variation du signal du bruit de fond est indicative et doit généralement être confirmée par l'analyse quantitative de supports dopés avec la substance/l'élément d'intérêt à des concentrations équivalentes à ces limites estimées.

Les LD et LQ peuvent s'exprimer en quantités mesurées par le détecteur, en unités de masse, en nombre, en taille, ou bien en concentration atmosphérique lorsque ces quantités sont rapportées au volume d'air prélevé. Ce qui peut expliquer que pour une même méthode analytique et dans des conditions identiques, les LD/LQ puissent être différentes si le temps de prélèvement est différent.

Exemple :

Pour qu'une méthode de prélèvement et d'analyse soit validée, il faut que la limite de quantification soit inférieure au dixième (1/10ème) de la VLEP ; cette condition peut être difficile à respecter dans les cas suivants : lors d'une comparaison à une VLEP CT (prélèvement de 15 minutes avec très peu de matière collectée) ou lorsque la VLEP-8h est faible, comme par exemple pour le chrome Cr, le béryllium Be ou la silice. Dans ces cas, il faudra favoriser les dispositifs de prélèvement ayant un débit élevé, comme le dispositif bouton, certains cyclones ou le CIP 10 (<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-cip10.pdf>)

La **sélectivité** est la capacité de la technique à discriminer la substance d'intérêt d'autres substances pouvant être présentes dans le prélèvement et offrant un signal proche de la substance d'intérêt, encore appelées substances interférentes ou interférents. Les interférents peuvent être d'autres substances présentes dans l'air, prélevées en même temps que la substance d'intérêt, être issues du substrat de collecte ou de sa dégradation lors de la phase de préparation précédant l'analyse, comme la dissolution de filtres dans des solutions acides.

La sélectivité d'une méthode peut être améliorée soit en optimisant les performances de l'organe de séparation de la technique, lorsqu'il y en a un, soit en utilisant les propriétés discriminantes du détecteur ou sa spécificité. Si ni l'une ni l'autre de ces optimisations n'est possible, il faudra alors remonter à l'étape de la préparation de l'échantillon en utilisant une méthode réduisant la production d'interférents ou à l'étape du prélèvement en sélectionnant un substrat de collecte plus discriminant.

EN CHIMIE MINERALE

Après la phase de préparation de l'échantillon, la quantification de l'agent chimique peut être réalisée. Les principales techniques en chimie minérale sont indiquées ci-dessous (liste non exhaustive).

- ◆ Spectrométries d'absorption et d'émission atomique :
- ◆ Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (FAAS) : Technique mono-élémentaire - Gamme de concentration : 50 ppb à 500 ppm
- ◆ Spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (ETAAS) : Technique mono-élémentaire - Gamme de concentration : 10 ppt à 100 ppb
- ◆ Spectrométrie d'absorption ou de fluorescence atomique avec vapeur froide (analyseur de mercure)
- ◆ Spectrométrie d'émission à plasma (ICP-OES) : Technique simultanée multi-élémentaire - Gamme de concentration : 1 ppb à 1000 ppm

- ◆ Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) : Quantification d'élément à de très faibles concentrations → VLEP-8h basses (Be, Cr, Cd), VLCT (As, Se, P (hydrures), Cd (oxyde), Cu (poussières), CrO₃), Spéciation (distribution d'un élément entre ses différentes formes chimiques), caractérisation chimique des particules fines par fraction granulométrique.
- ◆ Spectrométrie d'absorption moléculaire (ou "colorimétrie" quand il s'agit de mesures dans le spectre de la lumière visible)
- ◆ Spectrophotométrie de Fluorescence X
- ◆ Chromatographie ionique
- ◆ Ionométrie (électrodes spécifiques)
- ◆ Titrimétrie
- ◆ Diffraction des rayons X
- ◆ Spectrophotométrie IR à transformée de Fourier (IRTF)

EN CHIMIE ORGANIQUE

Dans le cas des substances organiques, l'analyse se fait essentiellement par chromatographie, soit en phase gazeuse (CPG ou GC) pour les composés les plus légers et volatils, soit en phase liquide (CLHP ou HPLC) pour les composés plus lourds ou pour les composés thermosensibles. Pour ces deux techniques, le principe général est identique : le mélange de composés dans le solvant est introduit dans l'appareil à l'aide d'un injecteur, les composés sont ensuite séparés par une colonne où interviennent des interactions complexes et chaque composé est reconnu et quantifié grâce à un détecteur.

L'organe essentiel d'un chromatographe reste sa colonne, même si les prélèvements atmosphériques sont généralement des matrices « propres » avec peu de composés, il est nécessaire d'analyser les prélèvements avec une colonne adaptée. En phase gazeuse, il existe plusieurs type de colonnes, les plus courantes sont des colonnes capillaires en silice fondue dont la paroi interne est recouverte d'un film liquide plus ou moins épais (WCOT, pour Wall Coated Open Tubular). C'est au sein de ce film qu'ont lieu les interactions entre les analytes et la colonne. La séparation peut se faire selon des critères de volatilité uniquement, dans ce cas, une colonne de phase apolaire sera utilisée, ou bien sur une combinaison de critères de volatilité et de polarité, dans ce cas, une colonne à phase polaire sera préférée. Pour les substances légères comme les gaz, des colonnes dont les parois sont recouvertes d'une couche de support solide poreux non imprégné (PLOT, pour Porous Layer Open Tubular) peuvent être utilisées. Il existe également des colonnes capillaires remplies d'un support solide imprégné (SCOT, pour Support Coated Open Tubular), mais ces dernières sont de moins en moins utilisées.

En phase liquide, les interactions sont plus complexes, car pour la chromatographie de partage, les substances vont être séparées en fonction de leurs affinités respectives pour la phase mobile (solvant) et la phase stationnaire (remplissage colonne). Pour les composés très polaires, le solvant sera plutôt apolaire et la phase de la colonne plutôt polaire, c'est la chromatographie en phase normale. A l'inverse pour les composés moyennement et peu polaires, le solvant sera plutôt polaire et la phase plutôt apolaire, c'est la chromatographie en phase inverse. Dans ce cas la phase stationnaire est greffée avec des molécules de faible polarité.

En CPG, les détecteurs les plus utilisés sont le détecteur à ionisation de flamme (FID) et le spectromètre de masse (SM) car ils sont polyvalents. D'autres détecteurs, plus spécifiques peuvent être utilisés :

- ◆ Le détecteur à capture d'électron spécifique aux composés halogénés et aux composés ayant des électrons conjugués, comme les composés aromatiques.
- ◆ Le catharomètre destinés à l'analyse des gaz, son principe est basé sur la mesure de la conductivité thermique des gaz,
- ◆ Le détecteur thermo ionique ou NPD basé sur le principe de la fusion alcaline, spécifique des substances contenant de l'azote et du phosphore, très utilisé pour l'analyse de pesticides,

- ◆ Le détecteur à photoluminescence, spécifique des composés contenant du soufre ou du phosphore

Mais leur utilisation tend à se réduire, du fait des niveaux de performance actuel des spectromètres de masse qui sont polyvalents, sensibles et de moins en moins coûteux.

En CLHP, les détecteurs sont généralement basés sur des principes optiques : absorption UV ou absorption émission en fluorescence, le spectromètre de masse peut également être utilisé mais pas encore de façon routinière.

AUTEURS

E. Langlois et D. Rousset

INRS, Métrologie des polluants (metropol@inrs.fr)

HISTORIQUE

Version	Date	Modifications
1	Octobre 2015	Création de la fiche