

# LE MESURAGE DES MÉTAUX TOXIQUES

G GOUPIL\*, I MILLUY-ROLIN\*, T LESAIN\*, V EUDES\*, H MARFAING\*\*

\*Laboratoire Central de la Préfecture de Police \*\* AIRPARIF, 7, rue Crillon 75004 PARIS

Le trafic automobile est la principale source de pollution atmosphérique en région parisienne. Le plomb, indicateur de cette pollution, est mesuré depuis les années 1970 à Paris par le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP). Avec la diminution du plomb dans les essences, il est apparu utile de connaître les niveaux de polluants pouvant provenir d'autres sources et d'en assurer la surveillance annuelle. En application de la directive européenne n°96/62/CE du Conseil de 1996 qui fixe une liste des polluants atmosphériques à prendre en considération dans le cadre de l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant, le LCPP et AIRPARIF ont décidé de mesurer le plomb, le nickel, le cadmium et l'arsenic afin d'établir les concentrations moyennes annuelles dans l'agglomération parisienne. L'objectif est de connaître les niveaux de ces polluants sur des sites urbains et sur des sites trafic. L'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) a engagé en 1999 un programme national relatif à la connaissance des niveaux et aux choix des techniques de prélèvement et d'analyse de ces métaux. Cette étude a apporté des réponses sur les débits de prélèvement, sur les caractéristiques des filtres (nature et porosité), sur la méthode de minéralisation (eau régale ou acide fluorhydrique).

## Échantillonnage et analyse

Les conditions de prélèvement des métaux toxiques particuliers ont évolué depuis 1970.

Jusqu'en 1990, un prélèvement manuel des particules totales, était effectué, par périodes de 48 et 72 heures, avec un débit de 600 l/h sur un média filtrant de diamètre 47 mm en ester de cellulose de porosité 0,45 µm sur plusieurs sites.

Depuis 1986, des prélèvements journaliers de 24 heures ont été réalisés sur d'autres sites selon la norme française XP X43

- 021 qui fixe les conditions suivantes :
- préleveur de type PPA60 avec tête de prélèvement PM13 (coupure granulométrique à 13 µm) ;
- débit de 1,5 m<sup>3</sup>/h soit 36 m<sup>3</sup> par jour ;
- média filtrant de diamètre 47 mm et de porosité 0,8 µm en nitrate de cellulose.

A partir de 1997, de nouveaux types de préleveurs ont été utilisés :

- Low Volume Sampler (LVS) : Partisol plus : tête de prélèvement PM10 (coupure granulométrique à 10 µm), débit 1 m<sup>3</sup>/h, filtre de diamètre 47 mm en nitrate de cellulose de porosité 0,8 µm ou en Téflon de porosité 2 µm, volume prélevé 24 m<sup>3</sup> ;
- High Volume Sampler (HVS) : Digitel DA80 : tête de prélèvement PM10, débit 30 m<sup>3</sup>/h, filtre de diamètre 150 mm en nitrate de cellulose de porosité 3 µm ou en fibres de quartz, volume prélevé 720 m<sup>3</sup>.

Ces préleveurs permettent de connaître les conditions environnementales des prélèvements (enregistrement des températures et des pressions, régulation de débit...).

Jusqu'en 1995, l'analyse a été réalisée après calcination du filtre selon la norme française NF X43-026.

Le LCPP a mis au point en 1996, une méthode d'analyse permettant le dosage du plomb, du nickel, du cadmium et de l'arsenic sur un même filtre de prélèvement. Le filtre est minéralisé à l'eau régale par voie micro ondes. Les analyses sont réalisées par spectrométrie d'émission (ICP-OES), par spectrométrie d'absorption atomique (SAAE) et par voie hydriques.

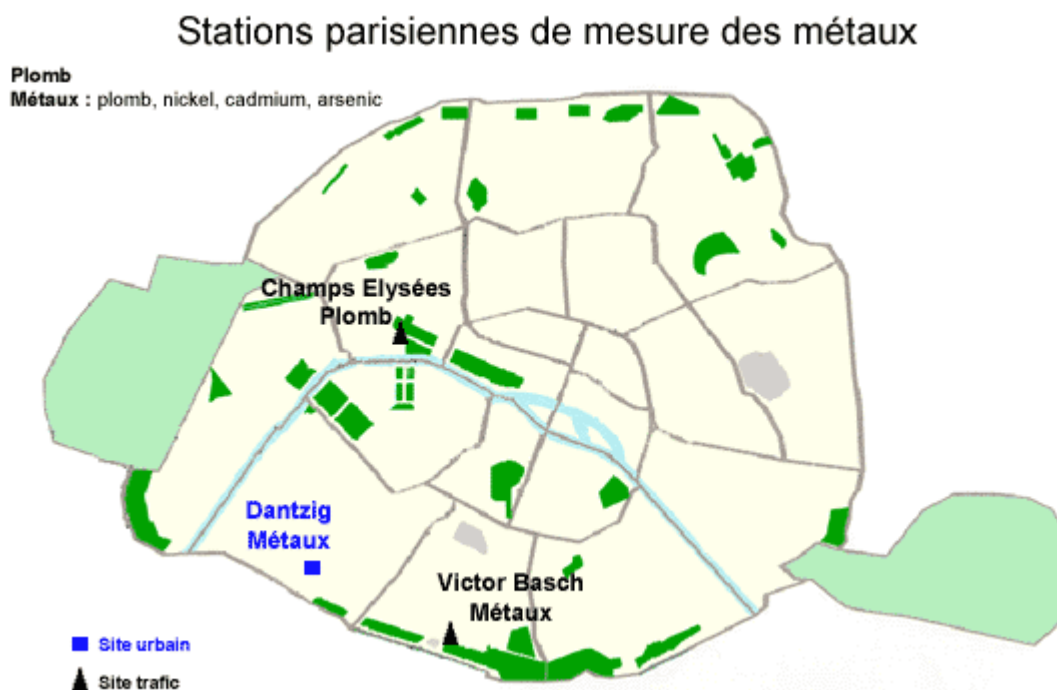
## Sites de prélèvement

La surveillance des métaux toxiques à Paris s'étend sur deux sites " trafic " et un site urbain [tableau 1].

Tableau 1 : Implantation des sites

| Type   | Adresse                                | Type de voie | Hauteur | Distance à la voie |
|--------|--|--------------|---------|--------------------|
| trafic | Avenue des Champs Elysées - Paris 8ème | Voie large   | 2.36m   | 1.6m               |
| trafic | Place Victor Basch - Paris 14ème       | Carrefour    | 2.36m   | 1.4m               |
| urbain | Rue de Dantzig - Paris 15ème           | Rue moyenne  | 15m     | -                  |

La carte ci-après présente l'implantation des sites de mesure des métaux à Paris



## Analyses en laboratoire

Les filtres chargés en poussières sont préparés au moyen d'un minéralisateur micro-ondes Prolabo A301 avec une étape de minéralisation à reflux et une étape d'évaporation de l'acide sans aller à sec. La durée totale de la préparation est de 19 minutes par échantillon. Le minéralisat est recueilli en fiole jaugée de 25 ml. Les paramètres de cette méthode de préparation, proches de celle proposée par la norme ISO9855 (air ambiant - plomb - annexe A) sont vérifiés au moyen d'un matériau de référence certifié NIST 1648 - Urban Particulate (valeurs certifiées : plomb 0.655 % + 0.008, nickel 82 µg/g + 3, cadmium 75 µg/g + 7, arsenic 115 µg/g + 10).

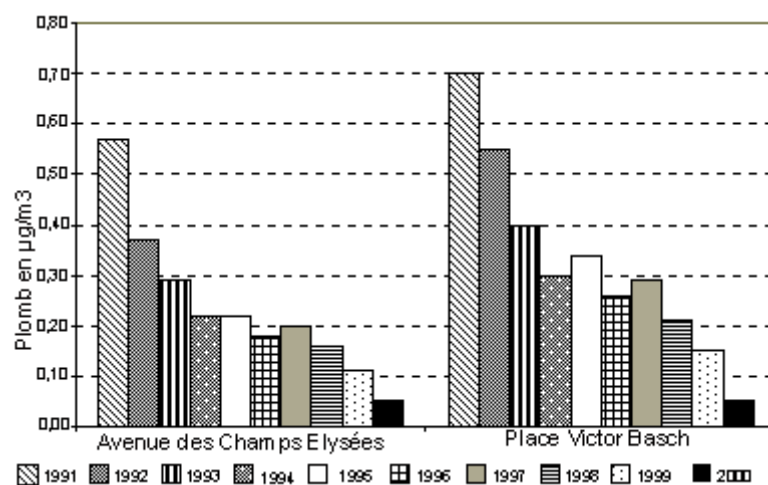
Le plomb, en fonction des teneurs, est mesuré soit en émission à plasma d'argon (ICP JY38Plus - Jobin Yvon) soit par atomisation électrothermique (spectromètres Perkin Elmer à correction Zeeman PE5100ZL et Analyst 600). Le nickel et le cadmium sont mesurés avec les mêmes spectromètres d'absorption atomique. L'arsenic est mesuré par absorption atomique après génération d'hydrures au moyen d'un FIAS400 Perkin Elmer.

## Résultats et discussion

- **Mesures in situ à Paris**

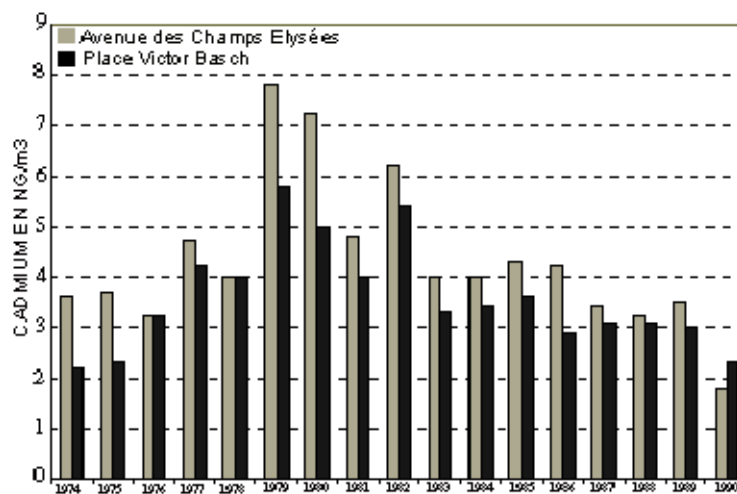
La mesure des particules plombifères réalisée depuis 1971 sur deux sites de proximité du trafic automobile à Paris (avenue des Champs Elysées - 8ème, place Victor Basch - 14ème) permet les observations suivantes :

- l'utilisation importante du plomb tétraéthyle pour ses propriétés antidétonantes dans les carburants, a entraîné le rejet de quantités importantes de dérivés du plomb dans l'atmosphère avec un pic à 7.8 µg/m<sup>3</sup> observé en 1978 ;
- depuis 1989, avec l'augmentation de l'utilisation de l'essence sans plomb, de la désélisation du parc automobile et de la diminution de la teneur en plomb dans les carburants, on observe une diminution des émissions de plomb à Paris. Cette baisse des niveaux peut être évaluée à plus de 50 % ;
- depuis 1994, l'évolution des teneurs en particules plombifères a tendance à se stabiliser. Les niveaux paraissent tendre vers une valeur minimum caractéristique d'une pollution urbaine de fond [graphique 1].



Graphique 1 : Évolution annuelle des particules plombifères à Paris

La mesure des particules de cadmium a été réalisée de 1974 à 1990 sur des prélèvements manuels. La teneur moyenne pour cette période est de 3.9 ng/m<sup>3</sup> avec un maximum de 7.8 ng/m<sup>3</sup> en 1979 [graphique 2].



Graphique 2 : Moyennes annuelles en cadmium de 1974 à 1990

Suite aux campagnes de 1996 et 1997, les mesures du nickel, du cadmium et de l'arsenic a été réalisées en même temps que le plomb sur les sites trafic et urbain du réseau parisien. [tableau 2].

Tableau 2 : Moyennes annuelles en métaux toxiques en ng/m<sup>3</sup>

| Métaux         | Site urbain "Dantzig" |      |      | Site trafic "Victor Basch" |      |      |
|----------------|-----------------------|------|------|----------------------------|------|------|
|                | 1998                  | 1999 | 2000 | 1998                       | 1999 | 2000 |
| <b>Plomb</b>   | 52                    | 41   | 26   | 210                        | 150  | 51   |
| <b>Nickel</b>  | 2.7                   | 4.2  | 5.0  | 4.7                        | 4.8  | 5.1  |
| <b>Cadmium</b> | 1.0                   | 0.79 | 0.65 | 0.81                       | 0.68 | 0.59 |
| <b>Arsenic</b> | 0.65                  | 0.50 | 0.57 | 0.63                       | 0.59 | 0.56 |

Les valeurs données en nickel, cadmium et arsenic, sont proches des limites de quantification des appareils de mesure.

- **Mesures in situ à Gennevilliers**

Compte tenu des niveaux observés, l'ADEME a dirigé une étude dans le cadre du programme national de mesure des métaux toxiques afin de définir le choix des techniques de prélèvement et d'analyse de ces métaux en conformité avec la Directive européenne n°1999/30/CE du 22 avril 1999 qui fixe pour le plomb une valeur limite moyenne annuelle de 0,5 µg/m<sup>3</sup> et avec le projet de " position paper " de la Directive européenne qui propose comme valeurs limites moyennes annuelles 10 à 50 ng/m<sup>3</sup> pour le nickel, 5 ng/m<sup>3</sup> pour le cadmium et 4 à 13 ng/m<sup>3</sup> pour l'arsenic [tableaux 3 et 4]. Les débits de prélèvement, les caractéristiques des filtres (nature et porosité), la méthode de minéralisation (eau régale ou acide fluorhydrique) ont été étudiés.

Tableau 3 : " Position paper " Directive européenne, fréquence de prélèvement

| Cas  | Couverture minimale | Fréquence d'échantillonnage |
|--|---------------------|-----------------------------|
| <b>Cd (sites industriels)</b>  | 75%                 | quasi continu               |
| <b>Ni, Cd, As (sites urbains de fond)<br/>Ni, As (sites industriels)</b> | 50%                 | 1 jour / 2                  |

Tableau 4 : " Position paper " Directive européenne, exigences d'évaluation des teneurs

| Métaux   | Ni                        | Cd                  | As                       |
|--|---------------------------|---------------------|--------------------------|
| <b>Valeur limite</b>                                     | <b>100%</b>               | <b>100%</b>         | <b>100%</b>              |
| Mesures obligatoires                                     | 10 à 50 ng/m <sup>3</sup> | 5 ng/m <sup>3</sup> | 4 à 13 ng/m <sup>3</sup> |
| <b>Seuil d'évaluation supérieur</b>                      | <b>70%</b>                | <b>60%</b>          | <b>60%</b>               |
| Mesures obligatoires en plus petit nombre + modélisation | 7 à 35 ng/m <sup>3</sup>  | 3 ng/m <sup>3</sup> | 2 à 8 ng/m <sup>3</sup>  |
| <b>Seuil d'évaluation inférieur</b>                      | <b>50%</b>                | <b>40%</b>          | <b>40%</b>               |
| Modélisation ou estimation                               | 5 à 25 ng/m <sup>3</sup>  | 2 ng/m <sup>3</sup> | 1 à 6 ng/m <sup>3</sup>  |

Les essais [tableau 5] sont réalisés sur le site urbain sous influence industrielle de Gennevilliers (92). Sur ce site, 4 préleveurs équipés de têtes PM10 ont fonctionné en parallèle pendant la durée de l'étude du 8 mai au 31 décembre 1999 : 2 préleveurs LVS (Partisol plus et PPA60) et 2 préleveurs HVS (Digital DA80).

Tableau 5 : Type d'essai

|   |   |
|---|---|
| 1 | Test de compatibilité des filtres en nitrate de cellulose avec un HVS   |
| 2 | Comparaison des 2 HVS avec filtres en nitrate de cellulose (NC) et minéralisation à l'eau régale                                      |
| 3 | Comparaison des 2 HVS avec filtres en fibres de quartz (FQ) et minéralisation à l'acide fluorhydrique (HF)                            |
| 4 | Comparaison des 2 HVS entre filtres en nitrate de cellulose et filtres en fibres de quartz avec minéralisation à l'eau régale         |
| 5 | Comparaison des 2 HVS avec filtres en nitrate de cellulose et minéralisation à l'eau régale et minéralisation à l'acide fluorhydrique |
| 6 | Comparaison des 2 HVS avec filtres en fibres de quartz et minéralisation à l'eau régale et minéralisation à l'acide fluorhydrique     |
| 7 | Comparaison des 2 LVS avec filtres en nitrate de cellulose et minéralisation à l'eau régale   |
| 8 | Comparaison des 2 LVS avec filtres en nitrate de cellulose et filtres en Téflon avec minéralisation à l'eau régale                    |
| 9 | Comparaison HVS et LVS avec filtres en nitrate de cellulose et minéralisation à l'eau régale  |

Pour l'essai 1, le test a permis de voir qu'il est possible d'utiliser des filtres en nitrate de cellulose pour des prélèvements avec HVS sous réserve d'une porosité de 3 µm.

Les tableaux ci-après récapitulent les résultats obtenus (moyenne) pour chaque essai :

| Essai 2 : NC, eau régale |                |                |
|--------------------------|----------------|----------------|
| n=50                     | HVS A<br>ng/m3 | HVS B<br>ng/m3 |
| plomb                    | 25             | 25             |
| nickel                   | 3.7            | 4.0            |
| cadmium                  | 0.49           | 0.48           |
| arsenic                  | 0.30           | 0.34           |

| Essai 3 : FQ, HF (réalisé par l'UMEG(2)) |                |                |
|--|----------------|----------------|
| n=8                                      | HVS A<br>ng/m3 | HVS B<br>ng/m3 |
| plomb                                    | 41             | 41             |
| nickel                                   | 3.9            | 4.4            |
| cadmium                                  | 0.49           | 0.52           |
| arsenic                                  | 0.23           | 0.21           |

| Essai 4 : NC et FQ, eau régale |                |                     |
|--------------------------------|----------------|---------------------|
| n=56                           | HVS A<br>ng/m3 | HVS B (FQ)<br>ng/m3 |
| plomb                          | 35             | 28                  |
| nickel                         | 2.6            | 2.7                 |
| cadmium                        | 0.54           | 0.51                |
| arsenic                        | 0.66           | 0.59                |

| Essai 5: NC, eau régale et HF (réalisé par l'UMEG(2)) |                             |                          |
|---|-----------------------------|--------------------------|
| n=36  | HVS A (eau régale)<br>ng/m3 | HVS B (HF UMEG)<br>ng/m3 |
| plomb   | 32                          | 55                       |
| nickel  | 2.0                         | 2.6                      |
| cadmium   | 0.40                        | 0.57                     |
| arsenic   | 0.33                        | 0.56                     |

| Essai 6: FQ, eau régale, HF (réalisé par l'UMEG) |                    |                 |
|--|--------------------|-----------------|
| n=32   | HVS A (eau régale) | HVS B (HF UMEG) |
|  |                    |                 |

| Essai 7 : NC, eau régale |              |           |
|--------------------------|--------------|-----------|
| n=100                    | LVS Partisol | LVS PPA60 |
|                          |              |           |

|                | ng/m3 | ng/m3 |
|----------------|-------|-------|
| <b>plomb</b>   | 48    | 80    |
| <b>nickel</b>  | 8.5   | 4.0   |
| <b>cadmium</b> | 0.77  | 1.1   |
| <b>arsenic</b> | 0.80  | 0.69  |

|                | ng/m3 | ng/m3 |
|----------------|-------|-------|
| <b>plomb</b>   | 36    | 29    |
| <b>nickel</b>  | 3.5   | 1.6   |
| <b>cadmium</b> | 0.74  | 0.50  |
| <b>arsenic</b> | 0.67  | 0.48  |

| Essai 8 : NC, Téflon, eau régale |                                |                         |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| n=30                             | LVS Partisol (Téflon)<br>ng/m3 | LVS PPA60 (NC)<br>ng/m3 |
| <b>plomb</b>                     | 26                             | 24                      |
| <b>nickel</b>                    | 3.7                            | 3.5                     |
| <b>cadmium</b>                   | 0.45                           | 0.45                    |
| <b>arsenic</b>                   | 0.57                           | 0.49                    |

| Essai 9 : HVS et LVS, NC, eau régale |                |                       |
|--------------------------------------|----------------|-----------------------|
| n=80                                 | HVS A<br>ng/m3 | LVS Partisol<br>ng/m3 |
| <b>plomb</b>                         | 28             | 34                    |
| <b>nickel</b>                        | 7.1            | 3.9                   |
| <b>cadmium</b>                       | 0.38           | 0.51                  |
| <b>arsenic</b>                       | 0.30           | 0.67                  |

(2)UMEG : Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mgH - Karlsruhe - allemagne

Le bilan de ces essais montre que quelles que soient les différentes conditions de prélèvement et d'analyse, les niveaux comparés de concentration en plomb, nickel, cadmium et arsenic sont proches ; malgré le problème du blanc nickel des filtres en nitrate de cellulose et la difficulté technique d'extraction par l'eau régale des métaux prélevés sur filtres en fibres de quartz.

Les limites de détection sont calculées selon la formule :  $L_d = 3$  fois l'écart type de 7 filtres blancs [tableau 6]

Tableau 6 : Limites de détection en ng/m3

| Type de filtres   | Plomb | Nickel | Cadmium | Arsenic |
|---|-------|--------|---------|---------|
| Filtre nitrate de cellulose<br>Ø 47mm ; porosité 0,8µm ; volume prélevé 24 m3 | 2.1   | 2.6    | 0.33    | 0.33    |
| Filtre Téflon<br>Ø 47mm ; porosité 2µm ; volume prélevé 24m3                  | 6.5   | 3.2    | 0.28    | 0.28    |
| Filtre nitrate de cellulose<br>Ø 150mm ; porosité 3µm ; volume prélevé 720m3  | 0.28  | 0.75   | 0.02    | 0.02    |
| Filtre fibres de quartz<br>Ø 150mm ; volume prélevé 720m3                     | 0.62  | 0.96   | 0.04    | 0.04    |

Le contrôle de la qualité de l'ensemble des opérations est effectué au moyen d'un matériau de référence NIST 1648 constitué de poussières urbaines à partir d'un filtre dopé. [tableau 7]

Tableau 7 : Résultats du matériau de référence NIST 1648

| Métal          | Valeurs certifiées en µg/g | Valeurs mesurées en µg/g |                  |                      |
|----------------|----------------------------|--------------------------|------------------|----------------------|
|                |                            | HVS                      |                  | LVS                  |
|                |                            | Nitrate de cellulose     | Fibres de quartz | Nitrate de cellulose |
| <b>plomb</b>   | 6550 +/- 80                | 6300 +/- 160             | 6100 +/- 400     | 6300 +/- 340         |
| <b>nickel</b>  | 82 +/- 3                   | 82 +/- 17                | 87 +/- 17        | 75 +/- 7.3           |
| <b>cadmium</b> | 75 +/- 7                   | 72 +/- 6.4               | 73 +/- 3.2       | 72 +/- 8.7           |
| <b>arsenic</b> | 115 +/- 10                 | 114 +/- 13               | 113 +/- 4.8      | 109 +/- 8.2          |

Les teneurs moyennes globales rencontrées pour les 4 métaux au cours de l'étude tous essais confondus sont relativement faibles. [tableau 8]

Tableau 8 : Teneurs moyennes globales ( $\bar{m}$ ) et variance ( $\sigma$ ) de l'ensemble de l'étude en ng/m<sup>3</sup>

| Métaux  |                            | HVS A       | HVS B       | LVS Partisol | LVS PPA 60  |
|---------|----------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Plomb   | <b>m</b>                   | <b>34</b>   | <b>42</b>   | <b>40</b>    | <b>29</b>   |
|         | <b><math>\sigma</math></b> | <b>28</b>   | <b>43</b>   | <b>36</b>    | <b>20</b>   |
| Nickel  | <b>m</b>                   | <b>2.7</b>  | <b>2.9</b>  | <b>3.7</b>   | <b>2.9</b>  |
|         | $\sigma$                   | 2.8         | 2.1         | 2.7          | 3.1         |
| Cadmium | <b>m</b>                   | <b>0.49</b> | <b>0.57</b> | <b>0.65</b>  | <b>0.56</b> |
|         | $\sigma$                   | 0.47        | 0.57        | 0.49         | 0.45        |
| Arsenic | <b>m</b>                   | <b>0.44</b> | <b>0.50</b> | <b>0.75</b>  | <b>0.58</b> |
|         | $\sigma$                   | 0.51        | 0.48        | 0.66         | 0.47        |

Les teneurs en nickel, cadmium et arsenic mesurées sur les appareils LVS sont très proches des limites de détection.

## Conclusion

Les dispositifs LVS sont apparus les mieux adaptés à la mesure des métaux en particulier pour leur facilité d'utilisation. Toutefois, avec un appareil LVS, environ 30 % des valeurs sont en dessous des limites de détection pour des prélèvements de 24 heures. Pour remédier à cet inconvénient, il serait préférable de réaliser des prélèvements d'une durée supérieure (48 heures ou 72 heures).

Le groupe de travail ADEME a adopté des prélèvements cumulés de 7 jours sur des filtres en fibres de quartz pour les sites urbains et des prélèvements de 24 heures sur des filtres en Téflon pour les sites trafic et industriels.

Par ailleurs, la minéralisation à l'acide fluorhydrique ne paraît pas indispensable compte tenu des risques importants lors de l'utilisation de ce composé.

Les teneurs moyennes en particules de plomb, de nickel, de cadmium et d'arsenic dans l'atmosphère à Paris sont globalement inférieures aux valeurs de référence européennes. Dès cette année, il est envisagé d'appliquer sur les sites actuels du réseau de surveillance de la qualité de l'air, les modes de prélèvements et d'analyses définis par le GT qui répondent aux préconisations envisagées par le projet de " position paper " de la Directive européenne.

## Références

- 1 - Laboratoire Central de la Préfecture de Police, Pollution atmosphérique et nuisances, rapports annuels de 1970 à 2000.
- 2 - Conseil Départemental d'Hygiène de Paris, La qualité de l'air à Paris, rapports annuels de 1990 à 2000.
- 3 - XPX43-021, Qualité de l'air, Prélèvement sur filtre des matières particulaires en suspension dans l'air ambiant, 12/84.
- 4 - NFX43-026, Qualité de l'air, Air ambiant, Détermination du plomb dans les aérosols, spectrométrie d'absorption atomique, 06/90
- 5 - I. Milluy-Rolin, Mesure dans l'air ambiant du plomb, du nickel, du cadmium, de l'arsenic et du mercure, ASFERA, Actes du 14ème congrès français sur les aérosols CFA98.
- 6 - I. Milluy-Rolin, G. Goupil, F. Mietlicki, La surveillance des métaux lourds dans l'agglomération parisienne, ATMO 99, 18ème rencontres de la qualité de l'air, Dijon.
- 7 - I. Milluy-Rolin, G. Goupil, Cadmium, La mesure et les statistiques, Fédération des chambres syndicales des minerais, minéraux industriels et métaux non ferreux, Le dossier Cadmium - Émissions atmosphériques - Prévention et conséquences. Paris 23 mai 2000.
- 8 - ADEME, Programme pilote national de surveillance des métaux particulaires atmosphériques, compte-rendu de réunion, Paris 14 novembre 2000.