

UNE MÉTHODE SIMPLE POUR LE TRAITEMENT DES FILTRES
EMPLOYÉS DANS L'ÉTUDE DES AÉROSOLS ATMOSPHÉRIQUES

M.M. Préndez B., J.L. Ortiz C., J.I. Garrido,
R. Huerta P., C. Alvarez B., S.R. Zolezzi C.

Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile,
Casilla 233, Santiago 1, Chile

A simple and rapid method for the multielement routine analysis of atmospheric particulate matter is described. The samples collected on four different types of filters were treated with HNO_3 and HCl at $110-120^\circ\text{C}$ in pyrex glassware. Time required for the different stages of the treatment was determined by using ^{60}Co , ^{65}Zn and ^{137}Cs as radioactive tracers. Atomic absorption spectrophotometry was used to determine the concentration of the elements. The efficiency for 11 elements /Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg and Pb/ was determined. The method was successfully employed for the treatment of filters used in atmospheric pollution studies in both urban and rural areas.

INTRODUCTION

L'intérêt porté à l'analyse multiélémentaire des poussières atmosphériques recueillies au moyen de divers matériaux /filtres de cellulose Whatman-41¹⁻³, filtres de fibre de verre^{4,5}, filtres de membrane^{2,6,7}, etc./ s'augmente continuellement. Ces analyses peuvent être

réalisés par de différentes techniques analytiques instrumentales, par exemple l'analyse par activation neutronique /AAN/^{3,6,7}, la fluorescence de rayons X^{2,8,9}, la fluorescence de rayons X induite par protons /PIXE/¹⁰⁻¹², etc. Ces techniques n'exigent pas de destruction chimique des échantillons, mais utilisent des méthodes d'analyse rapportés à un étalon de comparaison. En plus, on a besoin d'un certain investissement pour leur emploi.

La spectrophotométrie d'absorption atomique /S.A.A./, est une technique analytique très employée dans l'étude des poussières atmosphériques^{5,13,14}. Elle est considérée comme technique d'étalon, mais qui a le désavantage du traitement chimique des filtres-échantillon. Il est quand même avantageux qu'elle est répandue dans les laboratoires de chimie.

L'objet de ce travail est de présenter un traitement pour les filtres collectant des poussières atmosphériques qui est simple, approprié au travail de routine et utilisant des composés chimiques et d'autre matériel qui se trouve dans chaque laboratoire de chimie élémentaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

On recueille des échantillons d'aérosols atmosphériques de la Région Métropolitaine et de quelques régions de banlieu du Chili, sur des filtres de cellulose Whatman-41 /W-41/ et sur des filtres de fibres de verre Whatman GF/B de 7 cm de diamètre pour la poudre totale, d'après le procédé employé par Préndez et al.¹⁵, ainsi que sur des disques d'Al et des filtres de membrane Millipore AA de 0.8 μm au moyen d'un impacteur de cascade à 5 étages du type Andersen, fabriqué par la Research Appliance Co. /R.A.C./, USA.

Pendant toute l'étendue du traitement chimiques des filtres on a utilisé du matériel en verre Pyrex traité d'avance avec du HCl concentré et de l'eau distillée chaude. Pour le stockage des solutions on a utilisé des bouteilles en polyéthylène traités de la même façon.

Pour les traitements routiniers, la rapidité est un facteur très important. Dans ce cas l'optimisation de la méthode doit être cherchée quant à la diminution du nombre de lavages nécessaires pour une extraction quantitative. A ce propos on a utilisé des échantillons marqués avec du ^{60}Co , ^{137}Cs et ^{65}Zn collectés sur des filtres de cellulose, de membrane, de fibre de verre et sur des disques d'Al. Pour le marquage on a utilisé des pipettes automatiques Eppendorf d'un μl . Le comptage a été effectué au moyen d'un crystal de NaI/Tl/ raccordé à un analyseur monocanal Ekco M5050/B et à un enregistreur digital Ekco M5024/B.

La détermination de l'efficacité de la méthode /% de récupération pour chaque élément quantifié/, a été faite à l'aide des échantillons de contrôle, préparés par le dépôt sur les filtres de quelques μl des solutions multi-élémentaires de concentrations connues. Ces concentrations ont été calculées sur la base des échantillons d'épreuve, des données bibliographiques et des dilutions à lesquelles on fait les lectures. De cette façon on a évité les problèmes de matrice ainsi que des interférences signalées par différent auteurs^{17,18}. Pour la préparation on a suivi les spécifications de Perkin Elmer.

Les filtres obtenus ont été soigneusement séchés et traités de la même façon que les échantillons.

Dans tout les cas on a traité des filtres-blancs dans une relation de 1 blanc pour 3-5 échantillons.

A l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 360 on a déterminé: Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb. Le Hg a été quantifié au moyen d'un analyseur Perkin Elmer Coleman MAS-50.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ils existent deux méthodes générales de traitement chimique des filtres:

1. Calcination à des hautes températures /430 - 500 °C/ suivie d'une extraction acide^{14,19}. Cette méthode est rapide mais elle a une efficacité réduite à cause des pertes de quelques métaux volatils^{20,21}. D'après Young²² l'efficacité est de l'ordre de 46% pour Pb, 53% pour Cd et 39% pour Zn.

A l'objet de réduire ces pertes-là Gleit²³ a fait diminuer la température de combustion aux 25-250 °C en bombardant les échantillons avec de l'oxygène activé au moyen d'un champ électromagnétique de haute fréquence. Ce procédé ramporte quelques difficultés de montage pour un laboratoire élémentaire de chimie. Kometani et al.⁵ ont suggéré la sulfatation des échantillons. Cette modification est utile si l'on emploie des filtres de cellulose et des creusets en Pt, mais avec les filtres de fibre de verre on forment des silicates métallique insolubles.

2. L'attaque des température de l'ordre de 200 °C avec des différents acides isolés ou en mélanges^{19,5,24}.

Toutes ces méthodes-là incluent quelque degré de complexité, soit par les installations additionnelles nécessaires soit par les réactifs et/ou les matériaux qu'il faudra utiliser.

La méthode de traitement des filtres développée dans ce travail prétend remplir les conditions suivantes: être rapide, simple, peu coûteuse ainsi qu'applicable à des différents types de filtres et au plus grand nombre d'éléments trace, présent dans les aérosols atmosphériques.

PROCÉDÉ

Mettre les filtres avec le dépôt de poussière /1-10 mg/ dans un matras Erlenmayer de 125 ml, humecté avec quelques gouttes d'eau, ajouter 20 ml d' HNO_3 concentré et chauffer doucement jusqu'à 110-120 °C pendant 4 h. Porter presque à sécheresse et ajouter 10 ml d' HCl concentré. Continuer le chauffage à la même température jusqu'à disparition totale des vapeurs de NO_2 /~1.5 h/. Laver 3 fois le résidu par centrifugation, d'abord avec 1 ml de HCl concentré, puis avec 1 ml d'eau distillée chaude et finalement avec 1 ml d'eau distillée froide. Joindre l'extrait d'origine et les liquides de lavage, réduire le volume s'il le faut et porter à 5 ml. Dans cette solution on peut quantifier: le Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Hg et Pb. Diluer 5 fois 1 ml de cette solution-ci pour obtenir la dilution appropriée à la quantification du Mg, Fe, Zn, Al et Ca. Dans cette solution il est possible aussi de quantifier le Na et le K.

L'application de cette méthode d'attaque aux filtres laisse, après le chauffage acide, un petit peu de résidu dans le cas des filtres de fibre de verre, très peu dans le cas des filtres de cellulose et pratiquement pas de résidu dans les filtres de membrane. Au Tableau 1 on illustre l'efficacité du lavage du résidu, obtenue au moyen des traceurs radioactifs. Les valeurs données en

TABLEAU 1

Déterminations de radioactivité observées pendant le lavage du résidu, obtenu avec la procédure proposée, dans les filtres W-41, Millipore AA de 0.8 μ et WGF/B

Echantillon	Traceur	1 ^{re} l a v a g e	2 ^{me}	3 ^{me}	4 ^{me}
W-41					
1	¹³⁷ Cs	49740*	4020	180	20
2		42360	3120	120	8
3		53340	2700	240	30
4		53460	4620	180	10
9	⁶⁵ Zn	12840	780	0	
10		7020	480	0	
11		12480	480	0	
12		7080	240	0	
17	⁶⁰ Co	13920	1500	0	
18		14580	240	0	
19		7320	360	0	
20		13020	180	0	
Millipore AA, 0, 8 μ					
30	¹³⁷ Cs	856	171	100	37
31		850	237	99	53
32		1120	248	93	39
33		1270	331	119	59
34	⁶⁰ Co	327	67	37	14
35		323	87	38	20
36		397	85	37	13
37		452	117	42	21
WGF/B					
41	⁶⁰ Co	540	600	420	450
42		540	780	420	440
43		540	780	420	400
44		540	540	420	440

* Valeurs données en compte par minute, corrigées et avec une erreur maximale du 1%

cpm correspondent aux moyennes de trois déterminations prises avec une erreur maximale de 1% et corrigées par le bruit de fond et par l'efficacité du compteur employé. On peut observer que pour les filtres W-41 l'extraction est pratiquement totale avec le troisième lavage; au cas des filtres Millipore il est à conseiller un quatrième lavage avec de l'eau distillée froide. Par contre, l'extraction totale n'est pas atteinte au cas des filtres de fibre de verre, même après quatre lavages, ce qui déconseille l'utilisation de la méthode décrite pour ce matériel filtrant.

Ce procédé peut être adapté facilement à l'analyse des poussières collectées sur des disques d'Al d'un impacteur; pour ceci il faut simplement entraîner le solide avec de l'eau distillée chaude à pression et ensuite gratter la surface impactée à l'aide d'un quart de filtre W-41 de 7 cm de diamètre et de l'eau distillée chaude à pression. Réduire le volume de la solution contenant les poussières et le quart de filtre presque à sécheresse et initier le traitement. La quantité de résidu obtenue est minimale dans ce cas. Au Tableau 2 on montre l'efficacité du lavage, déterminée au moyen des mêmes traceurs. Les valeurs données en cpm, correspondent aux moyennes de trois déterminations prises avec un 1% d'erreur maximale et corrigées par le bruit de fond et par l'efficacité du compteur. On peut observer que le troisième lavage permet d'obtenir l'extraction pratiquement totale des éléments à quantifier.

Au Tableau 3 on montre les efficacités obtenues pour les différents éléments quantifiés en utilisant la méthode décrite sur des filtres-étalon préparés avec des solutions multiéléments. On donne les valeurs moyenne des déterminations avec leurs coefficients de variation

TABLEAU 2

Déterminations de radioactivité observées pendant le lavage du résidu, obtenu avec la procédure proposée, dans les disques d'Al

Echantillon	Traceur	1 ^{re}	2 ^{me}	3 ^{me}	4 ^{me}
		l a v a g e			
54	¹³⁷ Cs	1184 ^x	67	22	20
54'		143	5	3	4
53	⁶⁵ Zn	1381	412	249	246
53'		327	77	47	45
52	⁶⁰ Co	1415	196	53	26
52'		68	24	4	4

^xValeurs données en compte par minute corrigées et avec une erreur maximale de 1%

pour les filtres W-41 / ≥ 12 déterminations/, Millipore /8 déterminations/ et W-GF/B /10 déterminations/. On peut observer que les pourcentages correspondant à neuf éléments sont plus grands que 91% pour les filtres de cellulose et de membrane. Seulement le Cd et le Hg présentent des efficacités plus petites, des éléments qui sont d'ailleurs dans des concentration extrêmement faibles dans les poussières atmosphériques analysées. Les coefficients de variation ont des valeurs raisonnables exceptuant les éléments Cr et Hg pour les W-41 et Cd pour les Millipore. Dans ce dernier filtre le Cr présente un pourcentage anormal. L'explication de ces faits étant basée, à notre avis, sur les faibles concentrations, très proches des limites de détection de ces éléments-là.

TABLEAU 3

Pourcentages moyens de récupération /% / et coefficients de variation /C.V./ pour 11 éléments dans des échantillons multiélémentaires

Eléments	Matériel collecteur					
	Whatman-41		Millipore		W-GF/B	
	%	C.V.	%	C.V.	%	C.V.
Mg	94.1	3.9	99.6	3.0	37.7	35.8
Cr	92.0	21.2	124.0	0.0	72.1	38.9
Mn	97.7	1.3	91.7	2.6	53.2	24.2
Fe	91.0	7.9	102.8	5.3	143.0	71.0
Co	99.7	2.4	---	---	---	---
Ni	100.1	1.4	101.3	4.1	75.9	27.9
Cu	96.9	5.3	90.9	4.2	72.8	30.1
Zn	94.4	5.6	96.0	17.9	---	---
Cd	80.1	10.8	80.7	28.2	77.3	34.1
Hg	64.7	17.7	---	---	---	---
Pb	101.0	3.5	90.4	3.6	77.1	37.1

Quant aux valeurs trouvées pour les filtres W-GF/B, ils montrent l'inapplicabilité du procédé étudié à ce matériel. La grande quantité du résidu obtenu, due à la présence de la silice et à l'hétérogénéité des filtres mêmes sont probablement les causes de cet échec.

Dans le cas des disques d'Al l'efficacité a été déterminée aussi en déposant sur eux quelques μ l des solutions étalon multiélémentaires. On a trouvé une efficacité de 100% pour dix éléments. Le Hg n'a pas été essayé. Ces efficacités ont été essayées en dissolvant un ensemble de disques d'Al sans usage et un ensemble de disques usagées, c'est à dire, qui ont subi préalablement de méthode décrite. On a déterminé les contenus en Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, Cd et Pb pour les deux ensembles de disques. Aux résultats obtenus on a appliqué un test de différences de moyennes /test de t de Student/ et un test de différences de variances /test de F/²⁶. Ainsi on a trouvé que la méthode employée avait permis d'extraire tout le dépôt des disques. A partir de ces données il a été possible aussi de connaître les teneurs de ces éléments-là dans les disques et leur degrés d'homogénéité. Au Tableau 4 on donne ces résultats. On peut observer qu'à l'exception des contenus de Fe et de Cd, les contenus des autres éléments sont très semblables d'un disque à l'autre, donc les valeurs moyennes calculées sont représentatives des teneurs en Mg, Cr, Cu, Zn et Pb.

Il faut remarquer que dans tous les cas le temps de stockage des solutions, avant les lectures dans le spectrophotomètre, ne doivent pas être supérieurs aux 20 jours. Après ce temps-là les solutions concentrées et les diluées développent des microorganismes, ceux qui, dans notre cas, ont été déterminés comme Saproleg-

TABLEAU 4

Concentrations moyennes des éléments traces et leur coefficients de variation dans des disques d'Al pour impacteur Andersen, données en ng/mg

Eléments	Concentration moyennes	Coefficients de variation	Nombre de déterminations
Mg	79.4	6.4	14
Cr	26.9	9.4	13
Fe	5142.7	33.9	32
Cu	36.0	3.2	35
Zn	89.2	8.3	12
Cd	4.04	19.0	13
Pb	56.3	5.3	13

nia sp et Pythiopsis sp. Autrement, il faudrait faire appel aux antibiotiques pour culture; par exemple Fungizzone donne des excellents résultats.

La méthode d'analyse proposée dans ce travail a été appliquée à la détermination multiélémentaire d'aérosols urbains²⁷ et ruraux^{25,28} collectés sur des filtres Millipore et sur des disques d'un impacteur Andersen à 5 étages. Les résultats ont été obtenus avec une très bonne précision pour des poussières atmosphériques de concentrations faibles et moyennes et avec des vitesses de collection faibles (1.0-1.5 m³/h) ou moyennes (6-10 m³/h). Puisque la vitesse n'est pas un paramètre présent dans les quantifications, il est possible inférer que la procédé proposé sera valable aussi pour la collection effectuée à hautes vitesses.

Nous remercions au Servicio de Desarrollo Científico, Artístico y de Cooperación Internacional par le support financier donné à cette recherche qui fait partie du "Proyecto Q-054", aux étudiants F. Roa, A.M. Parra, B. Barra et M. Diaz pour leur coopération dans les analyses et à Mme A. Miranda pour la détermination des espèces de microorganismes.

BIBLIOGRAPHIE

1. H.E. Neustadter, S.M. Sidik, R.B. King, J.S. Fordyce J.C. Burr, NASA TN D-7595, May 1974.
2. F.C. Adams, R.E. Van Grieken, Anal. Chem., 47 /1975/ 1767.
3. W.E. Kuykendall Jr., L.E. Fite, R.E. Wainerdi, J. Radioanal. Chem., 19 /1974/ 351.
4. U.S. Dept. Health Educ. and Welfare, Public Health Service, Washington D.C. "Air Poll. Measurements of the Nat. Air Sampling Network, 1962.
5. T.Y. Kometani, J.L. Bove, B. Nathanson, S. Siebenberg, M. Magyar, Environ. Sci. Technol., 6 /1972/ 617.
6. A. Owlya, M. Kasral, R. Massoumi, J. Radioanal. Chem., 34 /1976/ 381.
7. J. Bogen, Atmosph. Environ., 7 /1973/ 1117.
8. B.H. O'Connor, G.C. Kerrigan, W.W. Thomas, R. Gasseng, X-ray Spectr., 4 /1975/ 190.
9. B.H. O'Connor, G.C. Kerrigan, P. Hinchliffe, X-ray Spectr., 6 /1977/ 83.
10. N.K. Aras, W.H. Zoller, G.E. Gordon, G.J. Lutz, Anal. Chem., 45 /1973/ 1481.
11. R. Akselsson, C. Orsini, D.L. Meinert, J.W. Winchester, Adv. X-Ray Anal., 18 /1975/ 588.

12. E. Caruso, B. Marcazzan, G.M. Redaelli, Acqua Aria, 10 /1979/ 977.
13. M. Préndez, J. Ortiz, Bol. Soc. Quím. Perú, 44 /1978/ 236.
14. C.D. Burnham, C.E. Moore, E. Kanabrocki, D.M. Hattori, Environ. Sci. Technol., 3 /1969/ 472.
15. M. Préndez, J. Ortiz, envoyé à Air Poll. Control Assoc., Juillet 1981.
16. J. Garrido, Thèse de Licenciature, Fac. Ciencias Químicas U. de Chile, 1979.
17. W. Barnett, Anal. Chem., 44 /1972/ 695.
18. R. Beaty, Perkin Elmer Corp., USA, 1979.
19. F.J. Munoz, Ribadeneira, M.L. Nazario, A. Vega, Nat. Bureau Stand. Special Publ., No. 422 /1976/.
20. T.Y. Kometani, Anal. Chem., 38 /1966/ 1596.
21. R.J. Thompson, G.B. Morgan, L.J. Purdue, Atom. Abs. Newsletter, 3 /1970/ 53.
22. J. Young Hwang, Anal. Chem., 44 /1972/ 21A.
23. C.E. Gleit, Amer. J. Med. Electron, 2 /1963/ 112.
24. J.M. Ondov, R.C. Ragaini, R.F. Heft, G.L. Fisher, D. Silberman, B.A. Prentice Res. Sym. Methods and Stand. for Environ. Measur. Sept. 20-24 /1976/, preprint UCRL-78194.
25. C. Alvarez, Thèse de Licenciature, Fac. Ciencias Básicas y Farmacéuticas, U. de Chile, 1981.
26. P. Dagnelie, Théorie et méthode statistiques, Ed. S.A. Duculot, Gembloux, Belgique, 1970.
27. S. Zolezzi, Thèse de Licenciature, Fac. Ciencias Básicas y Farmacéuticas, U. de Chile, 1982.
28. M. Préndez, S. Zolezzi, Rev. Inst. Antart. Chil., Serie Cient. 29, 1982.