

ARTICLES

Utilisation de l'Analyse par Activation Neutronique pour le contrôle de la pollution de l'air d'Alger

Use of neutron activation analysis for the control of air pollution of Algiers

Mohamed BELAMRI*, Khaled BENRACHEDI*

Résumé

Les zones urbaines ont besoin d'air non pollué pour préserver la santé publique. Pour atteindre cet objectif plusieurs échantillons d'air ont été prélevés sur des filtres sur le site urbain de la ville d'Alger. Les éléments toxiques tels que : Na, Mg, Cl, Sc, Cr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Br, Ag, Sb, Ce, La, Hf, Ta et Hg ont été mesurés dans les filtres à l'aide de la technique d'analyse par activation neutronique. L'irradiation des échantillons de filtre et des standards a été effectuée dans le réacteur ES-Salem. La procédure expérimentale et les résultats sont discutés. Nous avons constaté au cours de ce travail que la limite supérieure des valeurs pour les poussières en suspension totales et les concentrations élevées pour certains éléments toxiques trouvés sont dus principalement aux conditions météorologiques et à l'intensité de la circulation routière autour des sites de collecte.

Mots clés

Poussière totale. Élément lourd toxique. Normes. Analyse par activation neutronique. Pollution de l'air. Irradiation.

Abstract

The urban zone needs clean air to assure public health. To achieve this goal several filter samples were collected in different sites in Algiers city. Toxic elements such as: Na, Mg, Cl, Sc, Cr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Br, Ag, Sb, Ce, La, Hf, Ta and Hg have been measured in the filters using neutron activation analysis technique. Irradiation of filter samples and standards were carried out in Es-Salem reactor. The experimental procedure and the results are discussed. We noted during this work that the upper limit values for suspended dusts and the high concentrations for some toxic elements found are due to the weather conditions and intense road traffic around collecting sites.

Keywords

Suspended dust. Toxic heavy element. Standards. Neutron Activation Analysis. Air Pollution. Irradiation.

* Laboratoire de Technologie Alimentaire – Université M'hamed Bouguarra – Boumerdès – Algérie.

1. Introduction

L'intense activité humaine entraîne la génération d'aérosols qui sont composés de particules de tailles très variées, en particulier les poussières fines qui constituent une partie importante de la pollution qui a pour conséquence la détérioration de la qualité de l'air [1-3]. Les poussières arrivent dans l'atmosphère par différents moyens. Les zones urbaines ont besoin d'air frais non pollué afin d'assurer une bonne santé publique. Pour atteindre cet objectif, nous avons besoin d'identifier les sources de la pollution, leurs contributions respectives et l'impact des agents polluants sur l'atmosphère. Ce travail repose sur les opérations suivantes :

- l'échantillonnage d'air dans les sites sélectionnés ;
- la préparation et le conditionnement des échantillons ;
- l'irradiation des échantillons au niveau du réacteur ;
- l'analyse des échantillons après irradiation.

Parmi les techniques d'analyse élémentaire, l'analyse par activation neutronique instrumentale (AANI) présente l'avantage d'être très sensible, précise, non destructive et rapide lorsque les éléments analysés sont de courtes périodes.

Le réacteur Es-Salem de 15 MW est équipé de canaux d'irradiation pour les périodes courtes avec système pneumatique et également pour les éléments de longues périodes. Des standards physiques certifiés AIEA et chimiques préparés dans le laboratoire ont été utilisés.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Domaine d'étude

Alger est une grande ville de plus de cinq millions d'habitants. La ville connaît une forte croissance du parc et du trafic automobile quotidien en tous genres. Plus d'un million de voitures viennent à Alger en plus de 1,2 million qui circulent chaque jour. L'agriculture et l'industrie environnantes connaissent des taux de croissance rapides qui paradoxalement contribuent à la pollution de l'environnement et à la dégradation de la qualité de l'air.

Nous avons collecté des échantillons d'air sur un site urbain au centre d'Alger. On estime que 100 000 véhicules circulent chaque jour à proximité du site. Le système de prélèvement est placé près de la route comme illustré Figure 1.

2.2. Le programme d'échantillonnage

Dans le programme d'échantillonnage, nous avons suivi l'exemple des nombreuses villes dans le monde où des programmes intensifs de surveillance de la qualité atmosphérique sont lancés [1-3].

L'échantillonnage des particules totales en suspension est mené dans plusieurs sites de la ville d'Alger. Le programme d'échantillonnage est établi pour une année. Dans notre travail les échantillons de filtres d'air ont été collectés au cours de la période d'octobre 2006 jusqu'en janvier 2007 à l'aide d'une pompe au débit de 17 l/mn. Ce débit correspond à la gamme d'un échantillonneur faible volume (LVS). Le

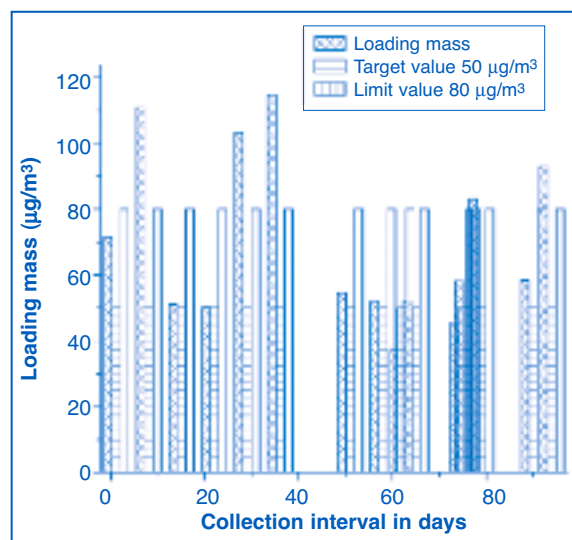


Figure 1.

Histogramme des niveaux de variations TSP à Alger d'octobre 2006 à janvier 2007 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$].

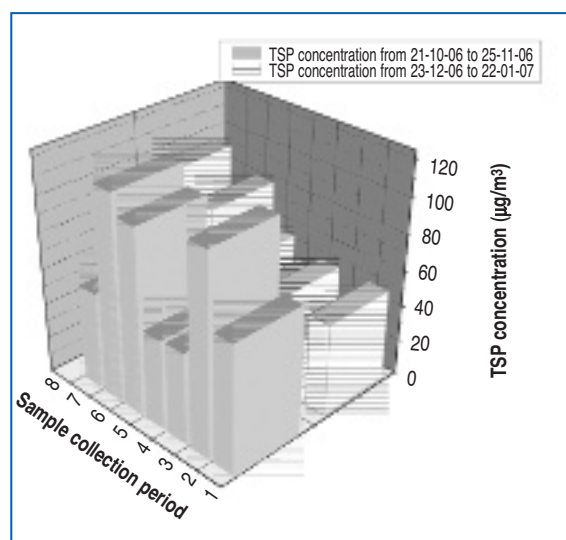


Figure 2.

3D des niveaux de variations TSP à Alger, d'octobre 2006 à janvier 2007 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$].

temps de collection est de 40 heures. Le but de cette expérience est de tester la capacité de charge des filtres et la possibilité de mesurer la concentration des éléments directement liés à la pollution atmosphérique par la technique d'analyse utilisée.

Nous avons utilisé des filtres de porosité 0,80 µm, les variations de particules (TSP) en suspension totales mesurées sont illustrées dans la Figure 2. Ces concentrations varient de 37,2 µg/m³ à un maximum de 115 µg/m³ avec une valeur moyenne de 69,0 ± 25,5 µg/m³. La Figure 3 présente la comparaison entre deux périodes d'échantillonnage.

Environ 67 % de ces valeurs ne dépasse pas la limite de 80 µg/m³. Les 33 % restant varient dans une gamme en dessous de la valeur limite. Le niveau de concentration des TSP collectées au cours de la période octobre-novembre est supérieur à la période de janvier. Nous pensons que ceci pourrait être attribué aux conditions météorologiques et principalement aux chutes de pluie.

2.3. Préparation des échantillons

Nous avons suivi une procédure de préparation conventionnelle [4]. Une fois la collecte effectuée, l'échantillon est déposé dans les boîtes de Petri et stocké dans un dessiccateur après pesée. La pesée est effectuée à l'aide d'une balance analytique. Chaque filtre est coupé en morceaux d'environ 1 cm² (1 × 1) qui sont empilés les uns sur les autres et enveloppés dans une feuille d'aluminium de haute pureté. Pour les irradiations des éléments de courtes périodes les filtres sont placés dans des capsules en polyéthylène afin d'éviter l'utilisation de l'aluminium qui génère dans ce cas-là une forte dose.

2.4. Irradiation

Nous avons effectué trois irradiations dans le but de quantifier un grand nombre d'éléments par l'utilisation de la technique INAA [5].

Pour l'irradiation des éléments de courtes périodes, nous avons utilisé le canal horizontal et le système pneumatique pour l'envoi et la réception des échantillons. L'irradiation est effectuée pendant 5 minutes avec un flux de neutrons de 2.10¹³n/cm²s.

Pour les éléments de moyennes et longues périodes l'irradiation des échantillons et les standards ont été faits dans le canal vertical sous un flux de neutrons thermiques de 2.10¹³ n/cm²s pendant deux heures et six heures.

Le canal d'irradiation utilisé présente un rapport élevé de neutrons thermiques/neutrons rapides élevé. Ceci nous permet de négliger l'effet des réactions nucléaires dû aux neutrons rapides de type (n, n), (n, 2n) (n, p) ou (n, α).

À la fin de l'irradiation la capsule irradiée contenant les échantillons et les standards sont placés dans une cellule de transfert pour permettre de diminuer la radioactivité jusqu'à un niveau acceptable. Le temps de refroidissement fixé est de huit jours.

L'analyse de l'enveloppe vide permet la correction du bruit de fond par comparaison avec les spectres émis par l'échantillon et le standard.

2.5. Collection de spectre et quantification

La collection des spectres de gamma obtenu par l'expression ci-dessous a été effectuée dans un château de plomb blindé à très faible bruit de fond. Le temps de refroidissement est choisi de façon à améliorer la sensibilité. La plage d'énergie considérée s'étend de 0 à 2 048 Kev. Cet intervalle d'énergie est suffisant pour détecter la totalité des gammas nécessaires pour identifier et quantifier les éléments générés par activation de neutrons [6].

La concentration de l'élément dans l'échantillon est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{I_x}{I_s} = \frac{C_x \cdot (e^{-\lambda_x t_d})_x (1 - e^{-\lambda_x t_c})_x}{C_s \cdot (e^{-\lambda_s t_d})_s (1 - e^{-\lambda_s t_c})_s}$$

x et s : relatives à l'échantillon et le standard.

C_x et C_s : sont respectivement les concentrations de l'élément dans l'échantillon et dans le standard.

I_x et I_s : nombre de comptage total sous le pic photoélectrique de l'élément dans l'échantillon et dans le standard obtenu par l'expression ci-dessus.

Il est important de noter que, dans certains cas, les erreurs sur la détermination de la concentration peuvent être relativement élevées. Les sources d'erreurs sont nombreuses. On cite entre autres [7] :

- précisions des concentrations de certains éléments dans le standard ;
- en analyse multi-élémentaires, il n'est pas toujours possible d'avoir un comptage suffisant pour certains éléments en raison des faibles niveaux de concentrations dans l'échantillon ;
- la position du pic photoélectrique d'absorption d'intérêt dans le spectre contribue dans certains cas à augmenter l'erreur sur la détermination du vrai comptage.

3. Résultats et discussions

Vingt-et-un éléments ont été identifiés et quantifiés dans les filtres. Les éléments ont été identifiés selon leurs périodes et leurs énergies (Tableau 1). Les concentrations des polluants varient du ng/m³ au µg/m³.

Nous pouvons noter trois niveaux de concentrations élémentaires (Figures 3 à 5) : le niveau élevé du Na et du Cl (2 µg/m³-15 µg/m³), le niveau moyen (30-500 ng/m³) et le faible niveau (0,3-10 ng/m³) indiquant l'existence effective de la pollution de l'air par les métaux lourds dans la zone échantillonnée. Parmi les éléments polluants ou toxiques illustrés Figure 6, le fer présente la teneur la plus grande ; des niveaux inférieurs sont trouvés pour le cuivre, magnésium, manganèse, brome, zinc, vanadium, chrome,

antimoine, argent, cobalt, mercure et le tantale. Ce niveau de concentration indique une pollution relativement intense dans le site choisi qui semble compatible avec le fait que le site est caractérisé par un trafic élevé et une forte densité de population.

Le Tableau 2 présente une comparaison des concentrations des métaux lourds entre le site urbain d'Alger avec d'autres sites comme Hong Kong [8] et certains sites urbains en Espagne [9]. Il faut noter que les conditions et les délais des échantillonnages ne sont pas identiques. Nous observons que les niveaux

des concentrations sont beaucoup plus élevés pour les sites urbains espagnols que pour ceux d'Alger ou de Hong Kong. Le niveau de la pollution semble être relativement identique entre Alger et Hong Kong.

Les concentrations des traces élémentaires mesurées de certains polluants tels que le Cu, V, mg et Mn montrent une tendance à la décroissance (Figure 6). Des prélèvements supplémentaires sont nécessaires dans la même zone afin de vérifier ces variations temporelles.

Tableau 1.
Énergie et période des éléments utilisés dans l'analyse INAA.

Éléments	Al28	V52	Ti51	Mg27	Cl38	Mn56	Cu64	Na24	Br82	La140	Sb122
Énergies (KeV)	1 778,9	1 434,4	320	844	1 642	846,9	511	1 368,4	554,3	486,8	564
T1/2	min 2.31	min 3.76	min 5.79	min 9.45	min 37.9	hr 2,58	hr 12,8	h 15	hr 35.87	hr 40.27	d 2,75
Éléments	Cr51	Ce141	Hf181	Fe59	Hg203	Sc46	Ta182	Se75	Zn65	Ag110m	Co60
Énergies (KeV)	320	145,4	482,2	1 098,6	279,1	889,4	1 121,2	264,6	1 115,4	657,8	1 332,5
T1/2	d 27,8	d 32,5	d 44,6	d 45,1	d 46,9	d 83,9	d 115,1	d 121	d 245	d 253	an 5,24

Tableau 2.
Élément trace en ng/m³ dans la ville d'Alger, à Hong Kong [8] et en Espagne [9].

ng/m ³	Alger Niveau max.	Alger Niveau moyen	Sites urbains Espagne Niveau max.	Site de Hong Kong Niveau moyen
Hg	2	1.05 ± 0,7		
Cd			15	1.61 ± 1.86
Ni			143	
As			23	
Cr	17	8 ± 6	184	15,3 ± 11,8
V	53	32 ± 18	254	14,3 ± 16,4
Sb	4	2 ± 1,5	161	
Cu	480	142 ± 168,5	1 645	70,8 ± 88,2
Ag	2	2 ± 0,4		
Co	2	1,35 ± 0,5	17	
Mg	250	127 ± 76		546 ± 322
Mn	240	118 ± 69	338	48,3 ± 47,5
Br	130	75 ± 50,5		
La	1		12	
Ta	1	0,5 ± 0,2		
Fe	4 000	1 858 ± 1 097		1 480 ± 2 190
Zn	90	33 ± 40	10 741	298 ± 214

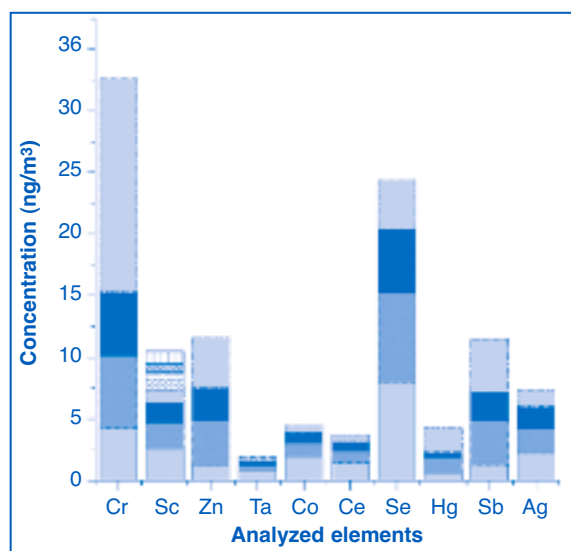


Figure 3.
Concentration de certains éléments d'analyse.

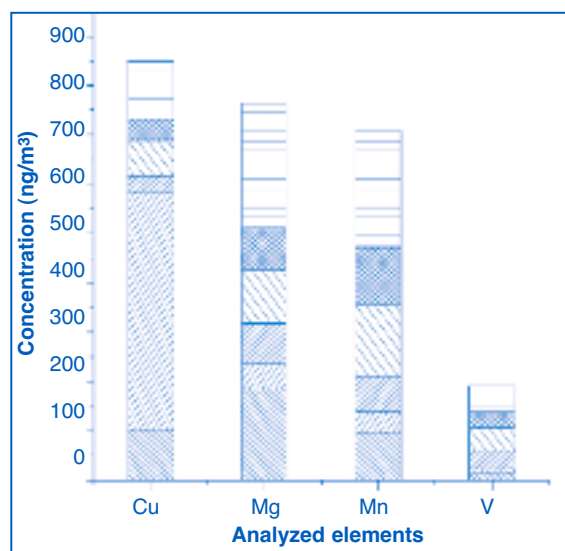


Figure 4.
Concentration de certains éléments d'analyse.

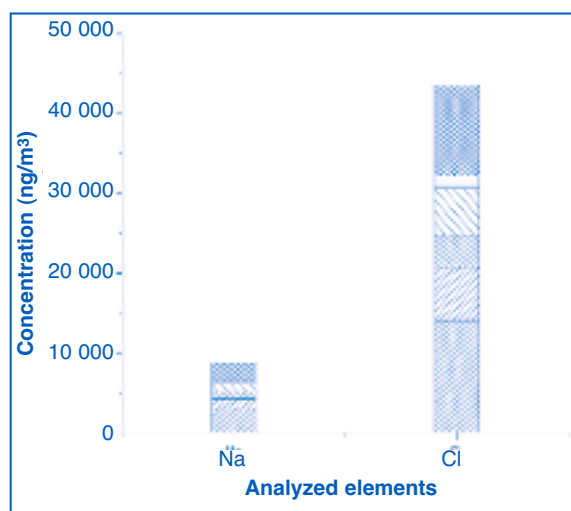


Figure 5.
Concentration de certains éléments d'analyse.

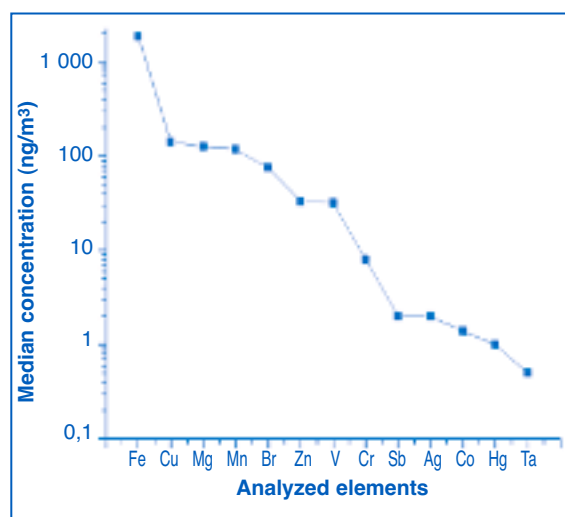


Figure 6.
Valeur médiane des polluants analysés dans les échantillons

Nous avons vérifié qu'il existait bien une corrélation entre les couples d'éléments (V, Mn) et (V, Cu). Les facteurs de corrélation trouvés sont respectivement $R^2 = 0,672$ et $R^2 = 0,577$, ce qui confirme la présence d'une relation de corrélation positive entre ces éléments. Nous avons testé le poids des corrélations trouvé afin de voir s'il n'existe pas une probabilité que la corrélation observée résulte d'un hasard. Dans le cas de notre étude, nous avons choisi la méthode "two-tailed test" avec un niveau de signification $\alpha = 0,05$. On trouve que seul le couple (V, Mn) a une valeur $R^2 = 0,672$ supérieure à la valeur critique de la table de coefficient de corrélation. Nous pouvons conclure que la corrélation entre le manganèse et le vanadium est statistiquement significative. Ce qui paraît assez normal du point de vue de la pollution atmosphérique car V et Mn sont des éléments fréquemment présents dans les combustibles liquides lourds (fuel oil lourds).

Nous avons également essayé d'appliquer la méthode d'analyse en composantes principales (ACP) qui est une méthode de l'étude des proximités entre les variables en métrique Euclidienne (corrélation) et les distances entre les individus (inertie) avec une autre métrique Euclidienne [10].

On cherche par exemple à représenter les proximités des individus N de X comparée à P variables. L'ACP est divisée en plusieurs étapes :

- normalisation des données pour être indépendant des unités des paramètres P ;
- calcul d'une matrice de similitude C (très souvent la corrélation) ;
- recherche des valeurs propres de C, qui fournissent les axes principaux ;
- représentation des individus dans le nouvel espace (en considérant seulement les valeurs propres expliquant une variance cumulée suffisante).

La technique ACP conduit au calcul de la matrice R des corrélations entre les métaux lourds mesurés. Ce calcul de matrice se fait à partir de l'équation suivante :

$$R = D * V * D$$

D est une matrice diagonale de l'inverse de la déviation standard et V est la matrice de la covariance-variation. La matrice R est calculée à l'aide du logiciel Matlab. Sur cette matrice nous remarquons des valeurs fortement positives qui signifient la présence d'un élément dépendant de la présence d'un autre élément, par exemple (Ce, Br) (Se, Br), (Hg, Cr), (Ag, Hg), (V, Ta), (V, Mn), (Ta, Hg) où le facteur de corrélation est supérieur à 0,9. Nous avons également des valeurs négatives qui signifient que la croissance de la concentration d'un élément implique la réduction de l'autre et *vice versa* ; par exemple (Cu, Ce), (V, CO), (V, SC), (CO, Mn).

4. Conclusion

Le niveau de concentration des TSP varie de 40 µg/m³ à 115 µg/m³. Les résultats trouvés ont démontré la présence de la pollution de l'air par les métaux lourds. Il serait intéressant de mesurer l'étendue de cette pollution par des contrôles plus systématiques dans une zone à plus grande échelle.

L'utilisation de la technique d'analyse par activation neutronique instrumentale (AANI) au réacteur

ESSALEM a permis d'analyser plus de vingt éléments. Ceci met en évidence l'aptitude de cette technique d'analyse à l'étude de la pollution atmosphérique.

On a procédé à trois irradiations différentes pour des durées de 5 minutes, 2 heures et 6 heures. La haute sensibilité de la technique nous a permis d'atteindre des niveaux de concentration autour du ng/m³. Cela explique en grande partie le nombre d'éléments identifiés et mesurés.

Les niveaux de concentrations des éléments trouvés dans ce travail sont en général inférieurs aux valeurs limites pour la plupart des éléments identifiés et quantifiés. Il n'existe pas de valeur guide qui permettrait de vérifier si les concentrations mesurées sont dans une plage acceptable ou non.

La population est exposée aux substances polluantes dans l'air par la respiration. Afin d'améliorer la surveillance de la qualité de l'air, il est nécessaire d'analyser le profil des sources, la contribution des sources potentielles et rechercher des rapports spécifiques entre les éléments en fonction des saisons.

Les résultats de cette analyse ne prétendent pas englober toute la composition des polluants atmosphériques. Ils ont été présentés afin de montrer la variété des éléments identifiables et dosables ainsi que la variation de leurs concentrations en fonction de la nature des éléments.

Références

- [1] Onder S, Dursun S. *Atm. Envi.* 2006 ; 40 : 1122.
- [2] Muezzinoglu A *et al.* *Atm. Res.* 2006 ; 81 : 1.
- [3] Harmens H *et al.* *Atm. Envi.*, in press.
- [4] Oluyemi EA, Asubiojo OI, Oluwole AF, Toussiant CJN, *J. Radional. Chem.* 1994 ; 179 (2) : 187-94.
- [5] May S. *Indu. Atom. et Spati.* 1973 ; 2 : 31.
- [6] Guinn E, Garzanov E, Cortes T., *J. Radional. Chem.* 1978 ; 43 : 599.
- [7] IAEA. Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements. TECDOC 1401, juillet 2004.
- [8] Lee CSL, Li XD, Zhang G, Li J, Ding AJ, Wang T. *Atm. Envi.* 2007 ; 41 : 432.
- [9] Querol X *et al.*, *Atm. Envi.*, in press.
- [10] Senaratne I, Kelliher FM, Thiggs C, *Aero. and Air Quality Res.* 2005 ; 5 (1) : 48.