



Caractérisation des émissions de particules fines sur le chantier de démantèlement de la centrale de Fessenheim

Anne Boos

IPHC UMR CNRS 7178, Université de Strasbourg

Maurice Millet & Olivier Delhomme

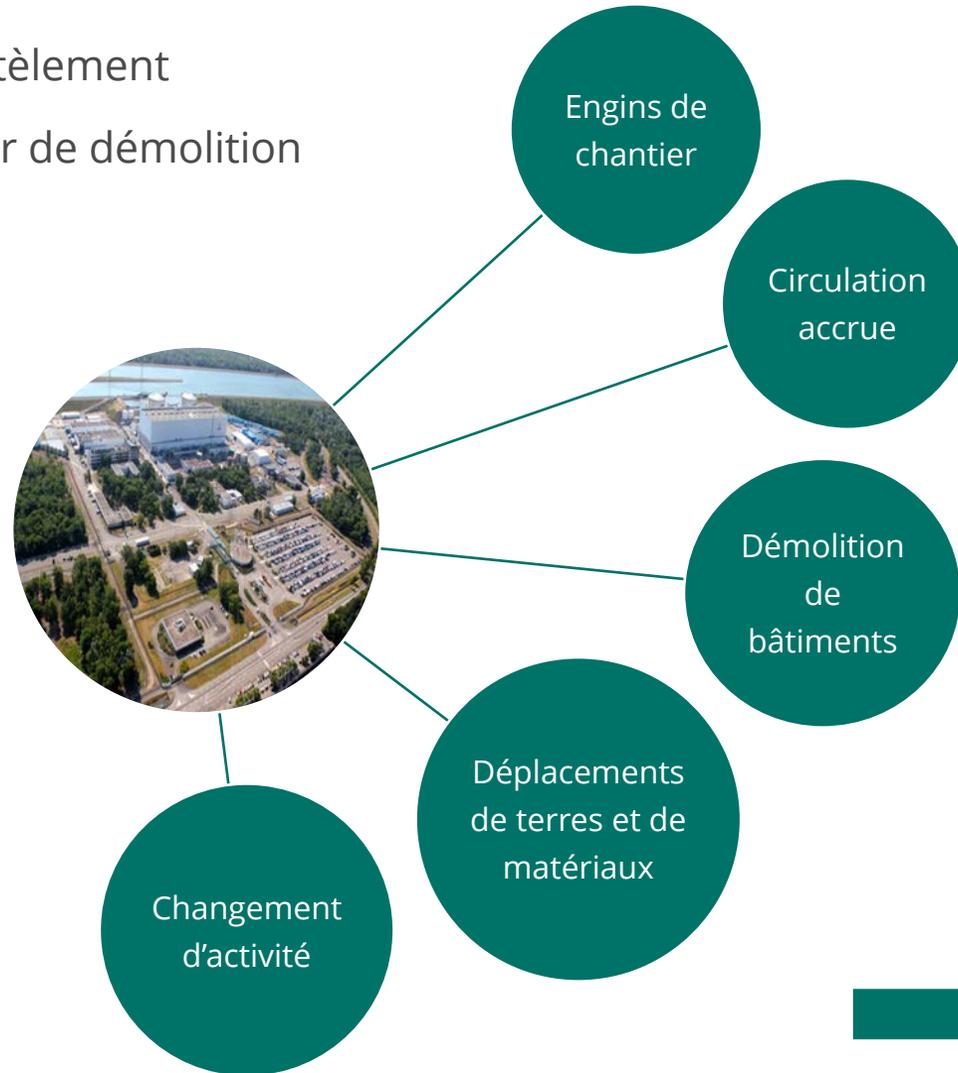
ICPEES UMR CNRS 7515, Université de Strasbourg

anne.boos@unistra.fr



Problématique

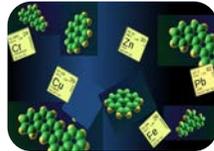
- Démantèlement
- Chantier de démolition



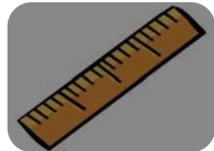
Emission de particules fines et ultrafines (nanoparticules)

Problématique

Les émissions vont-elles changer de nature avec le changement d'usage du site ?



Quelle est la nature des particules ?



Quelle est leur dimension ?



En quelle quantité sont-elles émises ?



Par quoi, où et quand ?



Méthodologie

Prélèvements

- Moyens : impacteurs en cascade, préleveurs passifs
- Campagnes pour l'élémentaire et les organiques
- Quand ? Avant démarrage des travaux
- Où ?

Difficulté :
pas d'accès au réseau électrique

Point zéro

- ✓ Sur le toit de l'ECPM (zone peu polluée)
- ✓ Bd Clémenceau à Strasbourg (trafic routier)

Analyses en total

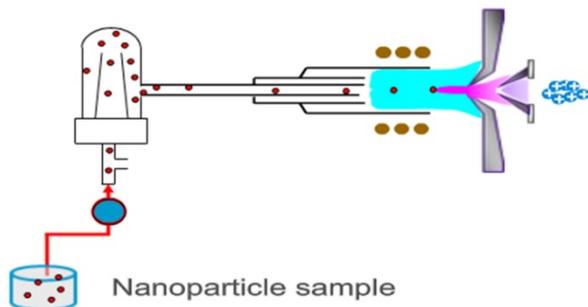
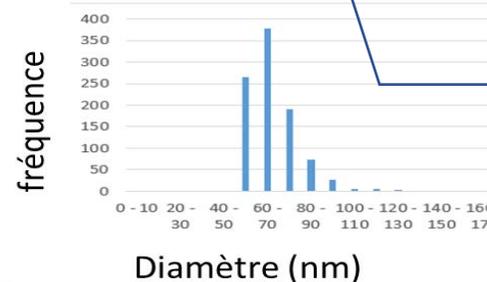
- Des différentes fractions
- Par ICP-AES et ICP-MS pour l'élémentaire
- Par GC-MS pour les organiques

Analyses en mode Single Particle ICP-MS

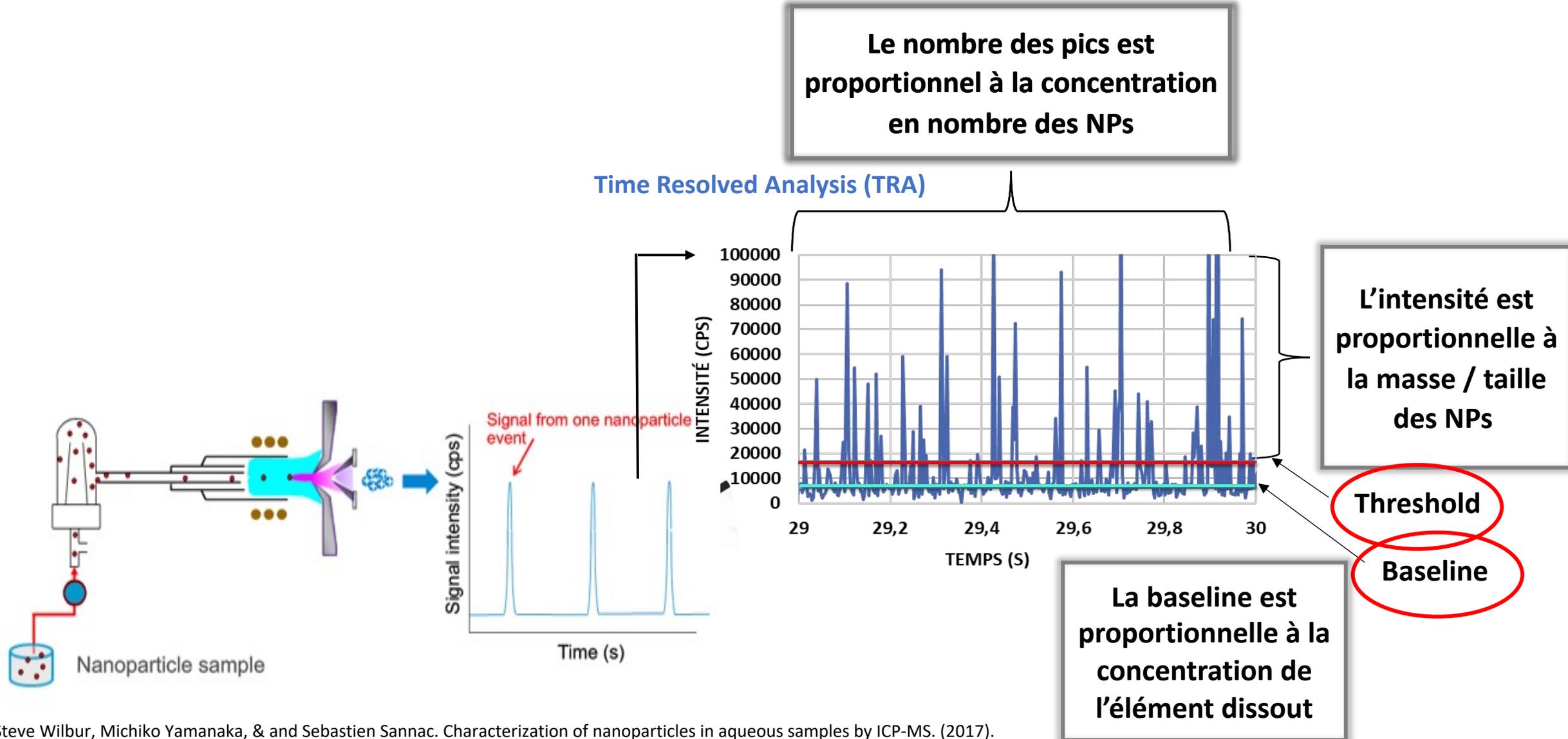
- Pour les éléments les plus présents
- Pour les fractions les plus fines

Développement d'une méthode analytique :

- ✓ Validation du mode de prélèvement
- ✓ Optimisation des conditions de remise en suspension des particules piégées sur les filtres
- ✓ Validation de l'analyse



Principe du mode Single Particle ICP-MS



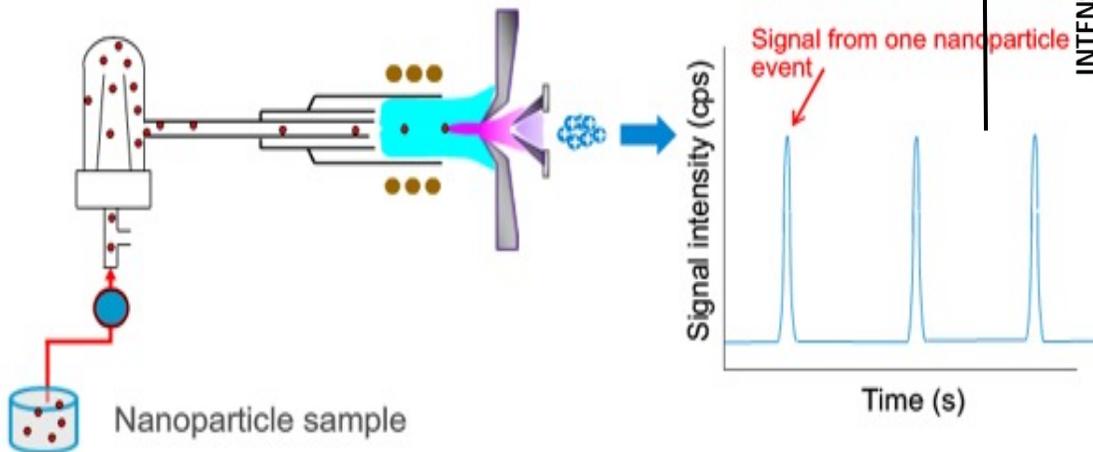
Steve Wilbur, Michiko Yamanaka, & and Sebastien Sannac. Characterization of nanoparticles in aqueous samples by ICP-MS. (2017).

Principe du mode Single Particle ICP-MS

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot m_p}{\pi \cdot \rho \cdot 10^{15}}} \cdot 10^7$$

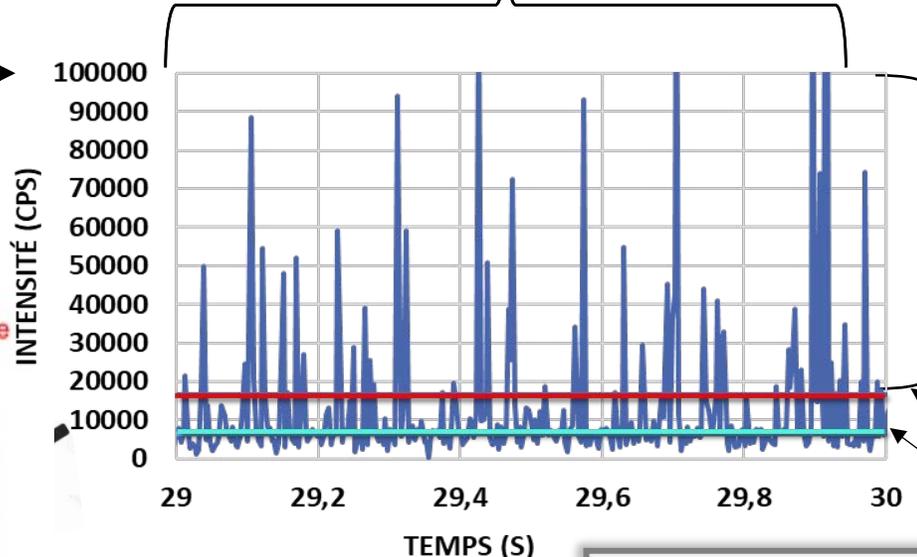
$$m_p = \frac{1}{s} \cdot t_d \cdot I_p \cdot Q \cdot \eta_n \cdot f_d \cdot \frac{1}{60} \cdot 10^3$$

$$C_p = \frac{N_p}{Q \cdot \eta \cdot t_s} \cdot 10^3$$



Le nombre des pics est proportionnel à la concentration en nombre des NPs

Time Resolved Analysis (TRA)



L'intensité est proportionnelle à la masse / taille des NPs

Threshold
Baseline

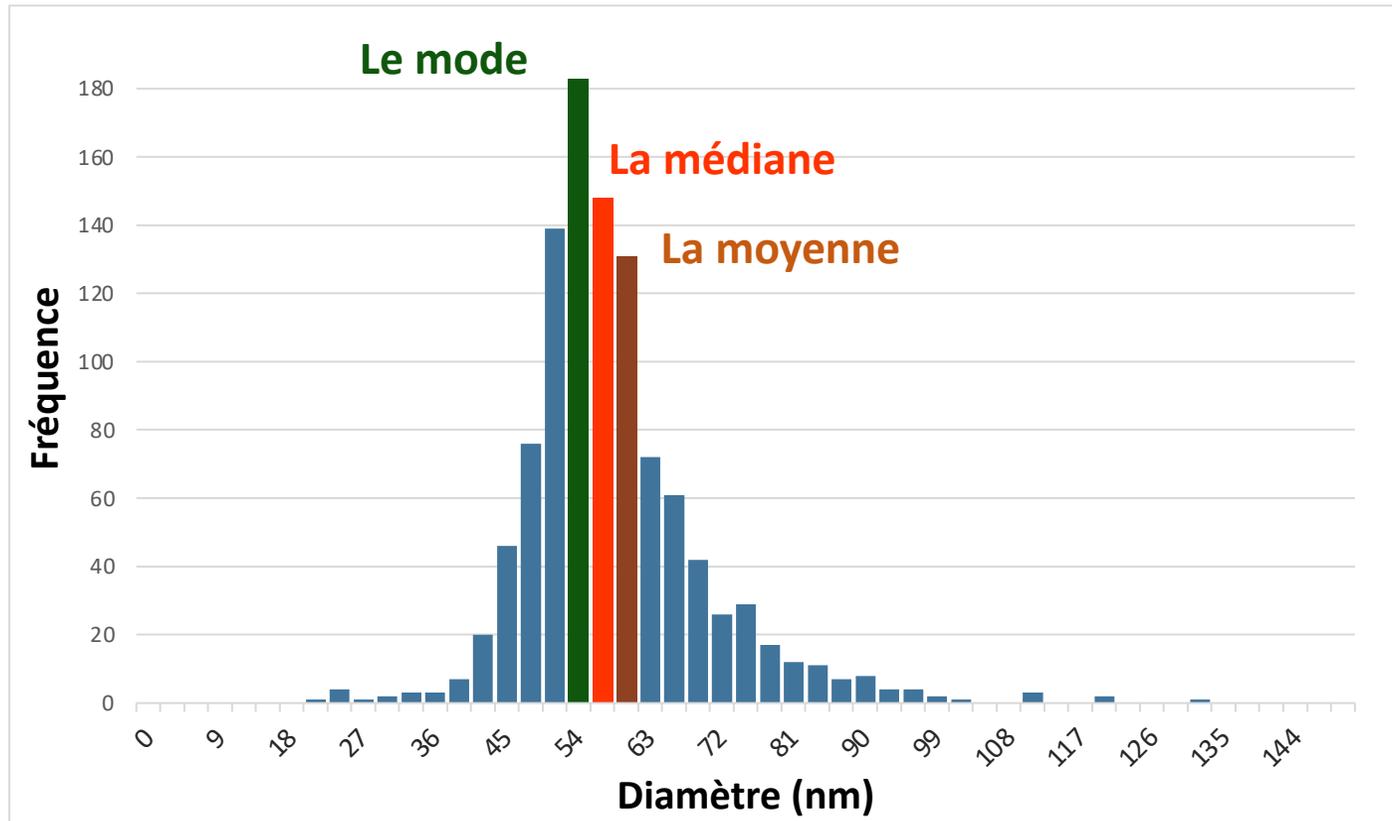
La baseline est proportionnelle à la concentration de l'élément dissout

Steve Wilbur, Michiko Yamanaka, & and Sebastien Sannac. Characterization of nanoparticles in aqueous samples by ICP-MS. (2017).

Principe du mode Single Particle ICP-MS

Données attendues

Distribution des tailles de particules



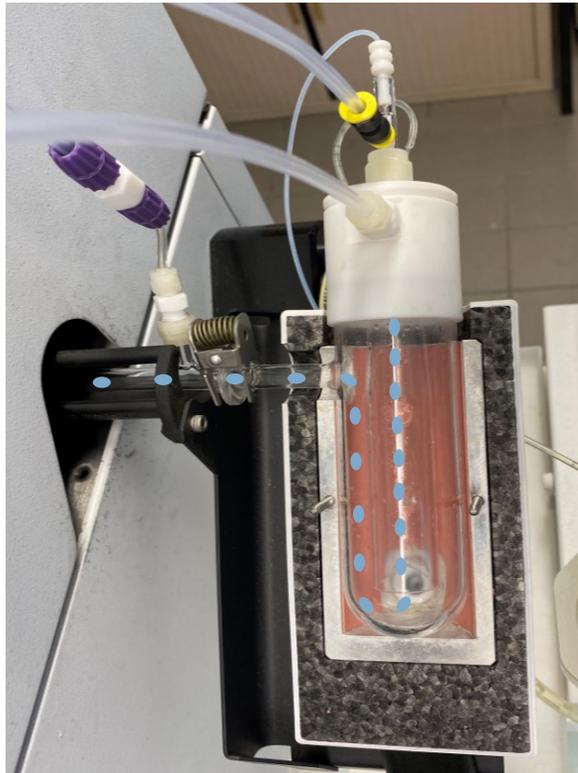
Composition élémentaire des nanoparticules

Nombre de particules / m³

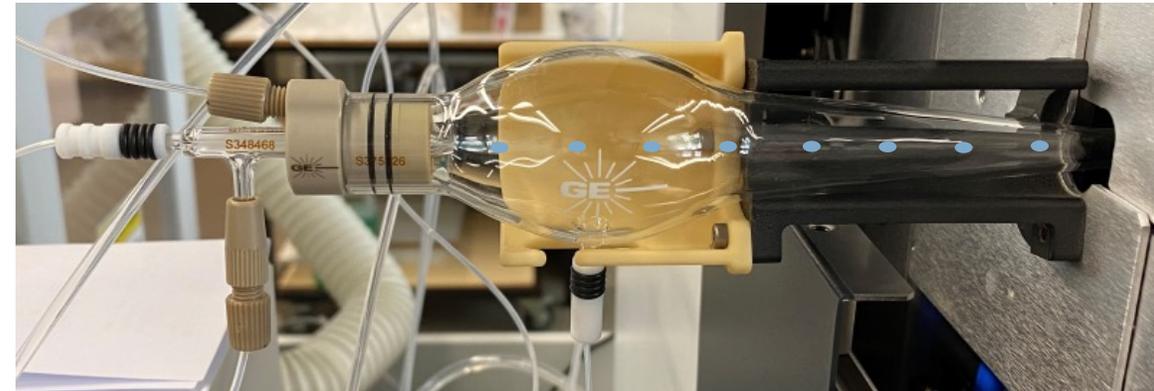
Équipement : ICP-TQ Agilent 8900 et système d'introduction dédié

Achat 2022

Système d'introduction classique :
Chambre avec by-pass



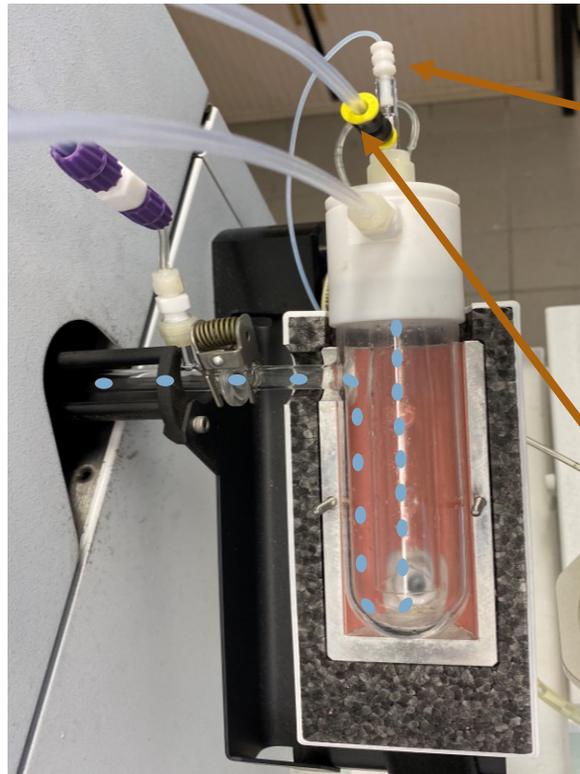
Système d'introduction dédié :
Chambre à consommation totale



Équipement : ICP-TQ Agilent 8900 et système d'introduction dédié

Achat 2022

Système d'introduction classique :
Chambre avec by-pass



Introduction de
la suspension
de NPs très
diluée

Introduction du
gaz de
nébulisation
(Ar)

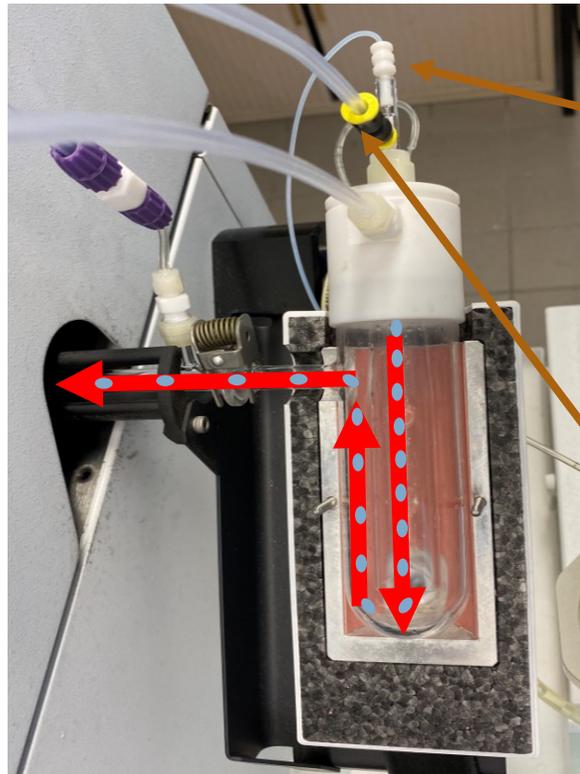
Système d'introduction dédié :
Chambre à consommation totale



Équipement : ICP-TQ Agilent 8900 et système d'introduction dédié

Achat 2022

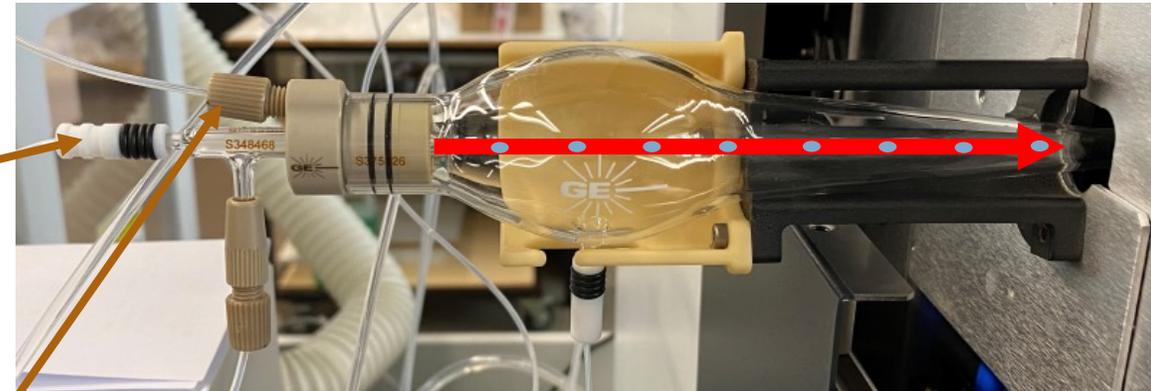
Système d'introduction classique :
Chambre avec by-pass



Introduction de
la suspension
de NPs très
diluée

Introduction du
gaz de
nébulisation
(Ar)

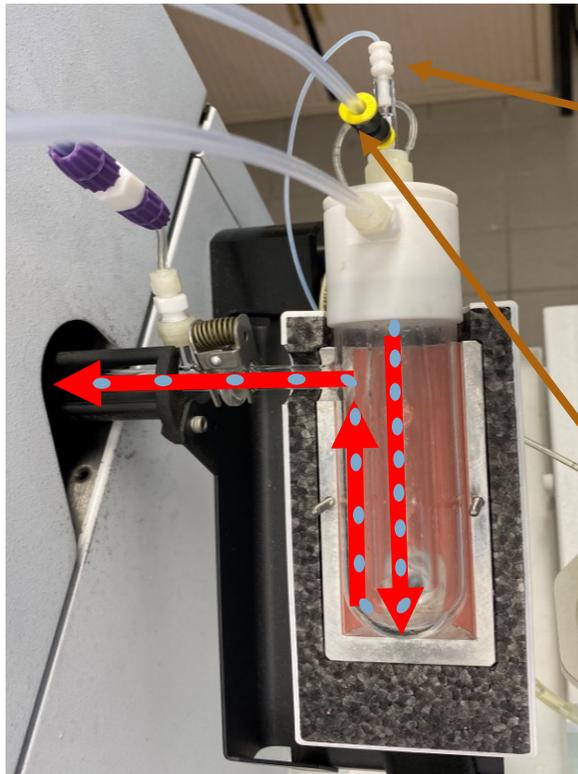
Système d'introduction dédié :
Chambre à consommation totale



Équipement : ICP-TQ Agilent 8900 et système d'introduction dédié

Achat 2022

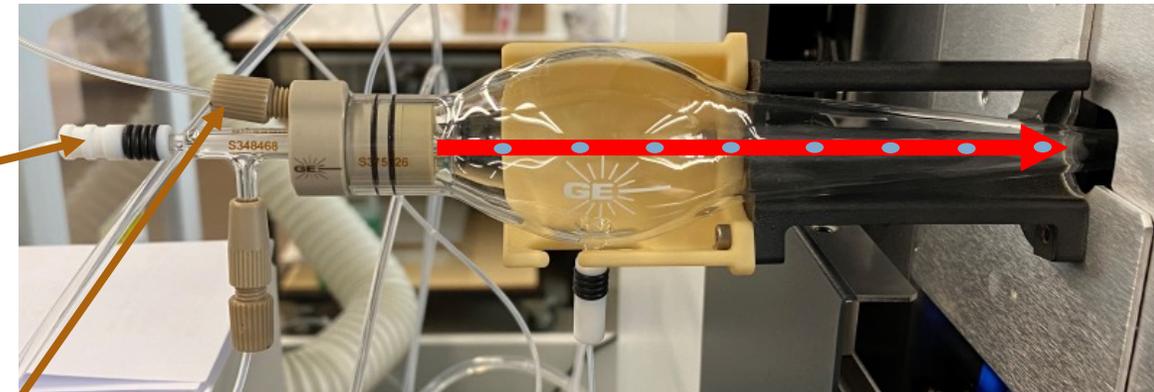
Système d'introduction classique :
Chambre avec by-pass



Introduction de
la suspension
de NPs très
diluée

Introduction du
gaz de
nébulisation
(Ar)

Système d'introduction dédié :
Chambre à consommation totale



- Parcours sinueux pour chambre classique
 - Débit de 350 $\mu\text{L}/\text{min}$ – Efficacité de l'ordre de 5-10%
- Chambre de nébulisation à consommation totale
 - Débit de 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ – Efficacité de l'ordre de 100%

Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

Conversion du signal en taille de particule

Déterminer la ligne de base (baseline) et le seuil (threshold)

Itérations pour éliminer les signaux des NPs jusqu'à convergence:

Déterminer l'efficacité de nébulisation (η_n)

- calcul du signal lié à l'élément dissout ($I_{baseline}$)

- calcul de l'intensité du signal des NPs

$$m_p = \frac{\begin{matrix} \text{(cps)} & \text{(cps)} & \text{(ppb)} & \text{(s)} & \text{(mL/min)} & \text{(g/mol)} \\ (I_p - N \times I_{baseline}) \times C_{STD} \times t_{dwell} \times Q \times \eta \times MM \times 10^6 \end{matrix}}{\begin{matrix} \text{(cps)} & \text{(g/mol)} \\ (I_{STD} - I_{BLK}) \times 60 \times MA \times f \end{matrix}}$$

$$D_p = \sqrt[3]{\frac{6 \times m_p \times 10^6}{\pi \times \rho_p}}$$

(nm) (g/cm³)

Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

Conversion du signal en taille de particule

Déterminer la ligne de base (baseline) et le seuil (threshold)

Déterminer l'efficacité de nébulisation (η_n)

Itérations pour éliminer les signaux des NPs jusqu'à convergence:

- calcul du signal lié à l'élément dissout ($I_{baseline}$)

- calcul de l'intensité du signal des NPs

$$m_p = \frac{\overset{\text{(cps)}}{I_p} - N \times \overset{\text{(cps)}}{I_{baseline}}}{\underset{\text{(cps)}}{I_{STD}} - \underset{\text{(cps)}}{I_{BLK}}} \times \overset{\text{(ppb)}}{C_{STD}} \times \overset{\text{(s)}}{t_{dwell}} \times \overset{\text{(mL/min)}}{Q} \times \overset{\text{(g/mol)}}{\eta} \times \overset{\text{(g/mol)}}{MM} \times 10^6$$

(fg) (g/mol)

$$D_p = \sqrt[3]{\frac{6 \times m_p \times 10^6}{\pi \times \rho_p}}$$

(nm) (g/cm³)

Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

Conversion du signal en taille de particule

Déterminer la ligne de base (baseline) et le seuil (threshold)

Itérations pour éliminer les signaux des NPs jusqu'à convergence:

Déterminer l'efficacité de nébulisation (η_n)

- calcul du signal lié à l'élément dissout ($I_{baseline}$)

- calcul de l'intensité du signal des NPs

$$m_p = \frac{\overset{\text{(cps)}}{I_p} - N \times \overset{\text{(cps)}}{I_{baseline}}}{\underset{\text{(cps)}}{I_{STD}} - \underset{\text{(cps)}}{I_{BLK}}} \times \overset{\text{(ppb)}}{C_{STD}} \times \overset{\text{(s)}}{t_{dwell}} \times \overset{\text{(mL/min)}}{Q} \times \overset{\text{(g/mol)}}{\eta} \times MM \times 10^6$$

(fg) (g/mol)

$$D_p = \sqrt[3]{\frac{6 \times m_p \times 10^6}{\pi \times \rho_p}}$$

(nm) (g/cm³)

- Détermination de l'**Efficacité de Nébulisation (η)** avec des NPs de diamètre connu
- Diamètre des particules & Nombre de particules de l'échantillon prélevé

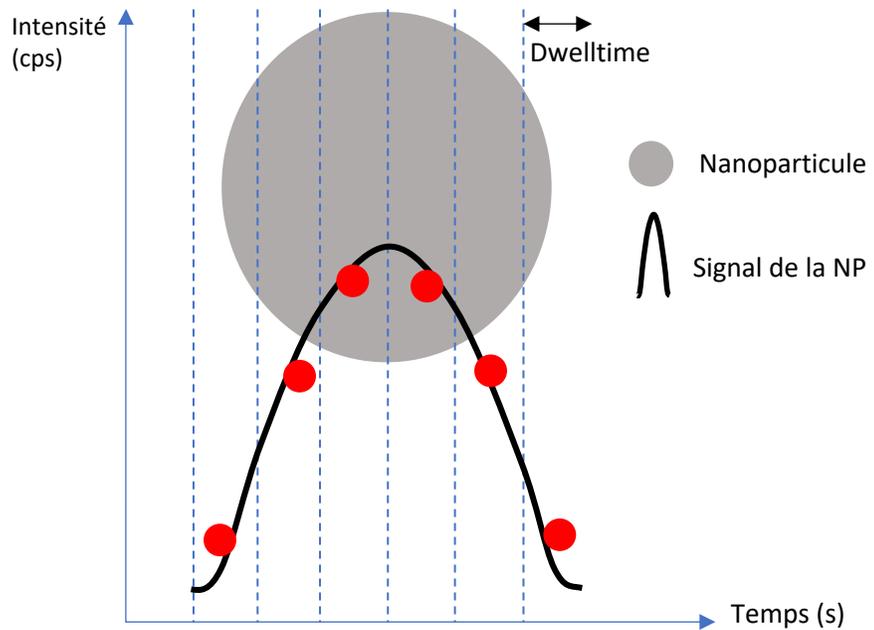
- NPsREF
- NPs Ag
- Sphériques
- Diamètre 60 nm
- Masse 1,2 fg

Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

Exploitation du temps d'intégration très court de l'ICP-TQ 8900

Permet de discriminer les NPs de référence des NPs liées à des phénomènes de dissolution - reprecipitation

Calcul d'une l'intensité cumulée



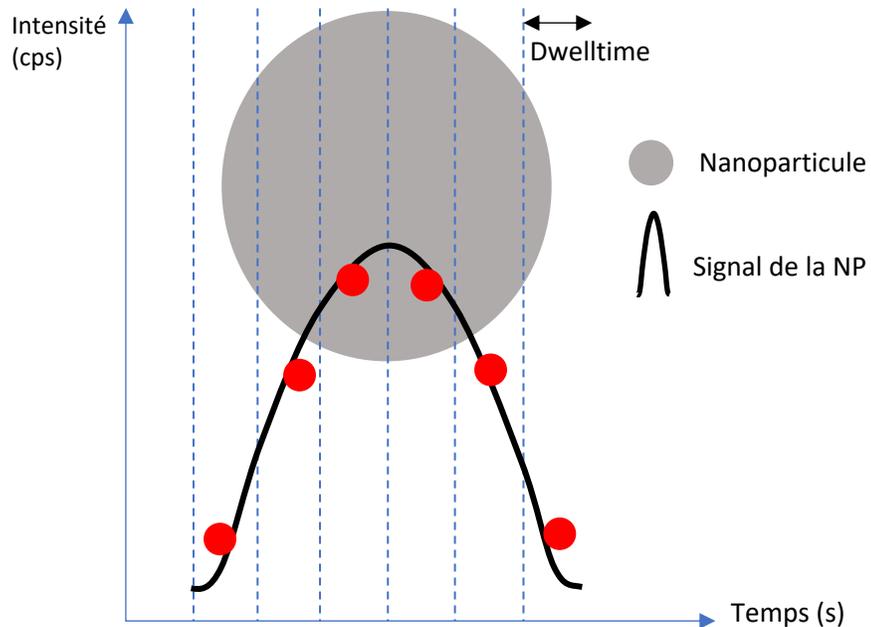
- 1 dwelltime → 1 intensité
- 1 intensité = fragment de la NP
- 4 intensités = 1 NP
- 1 NPsAg de référence = 8 intensités

Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

Exploitation du temps d'intégration très court de l'ICP-TQ 8900

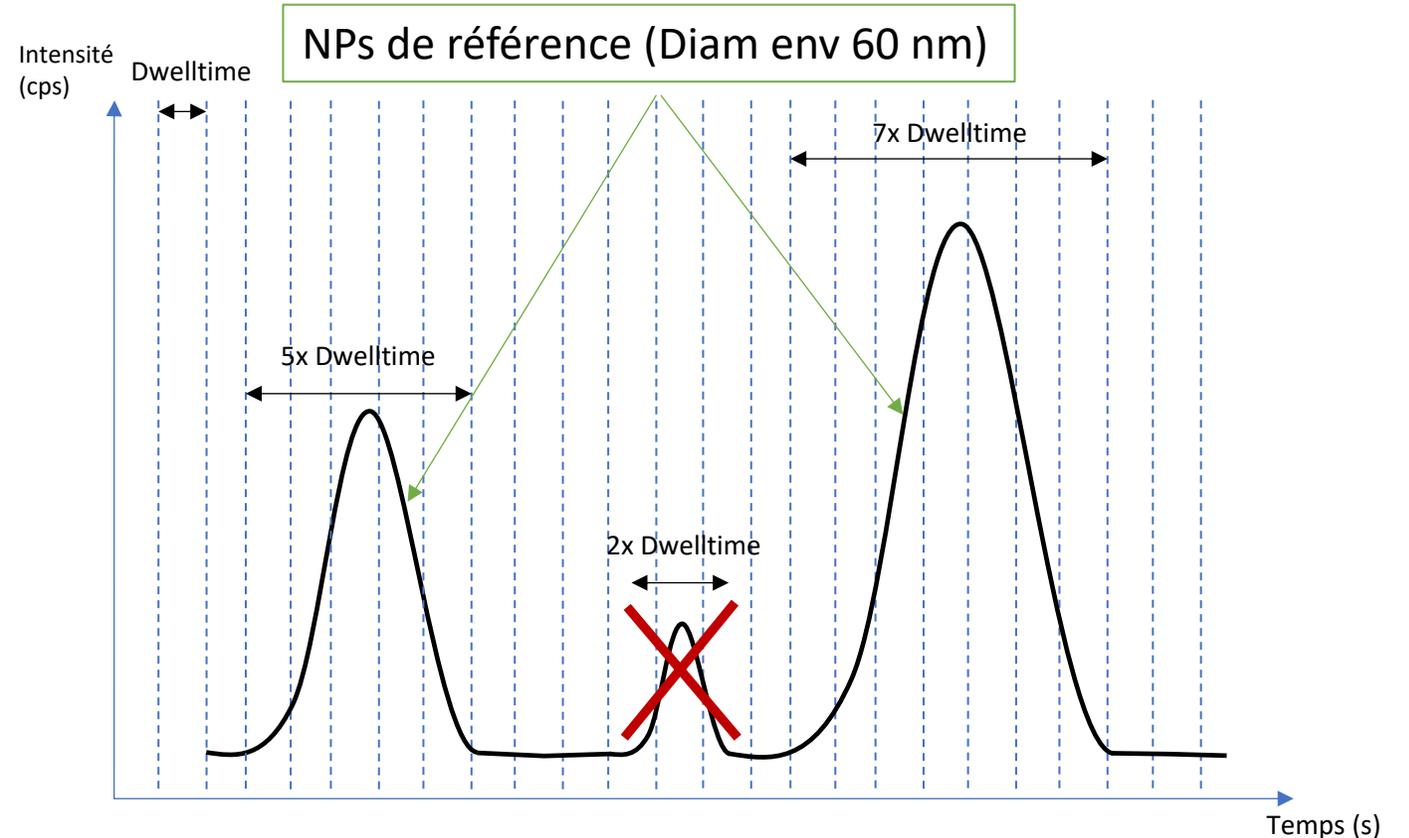
Permet de discriminer les NPs de référence des NPs liées à des phénomènes de dissolution - reprecipitation

Calcul d'une l'intensité cumulée



- 1 dwelltime → 1 intensité
- 1 intensité = fragment de la NP
- 4 intensités = 1 NP
- 1 NPsAg de référence = 8 intensités

Discrimination des pics selon leur durée d'intégration (Dwelltime)

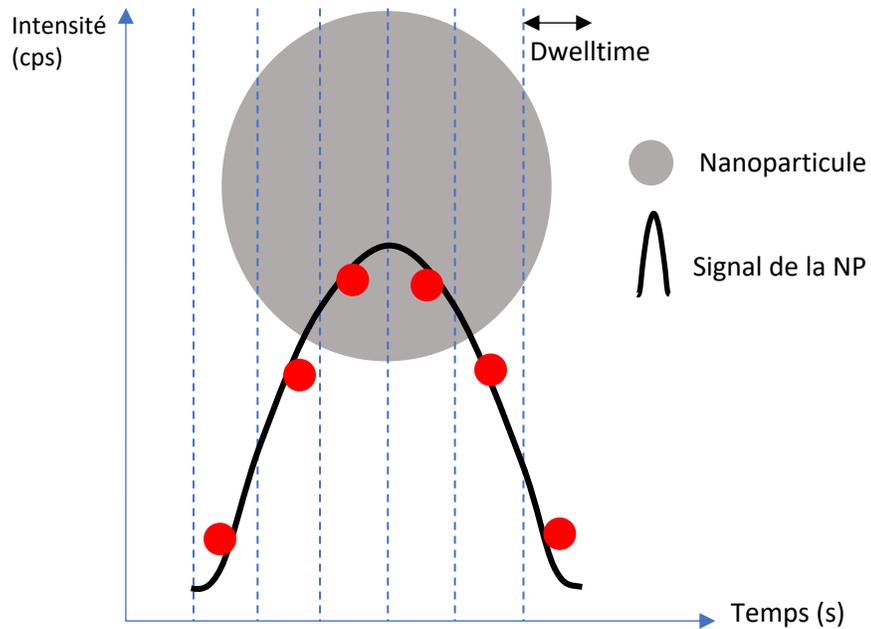


Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

Exploitation du temps d'intégration très court de l'ICP-TQ 8900

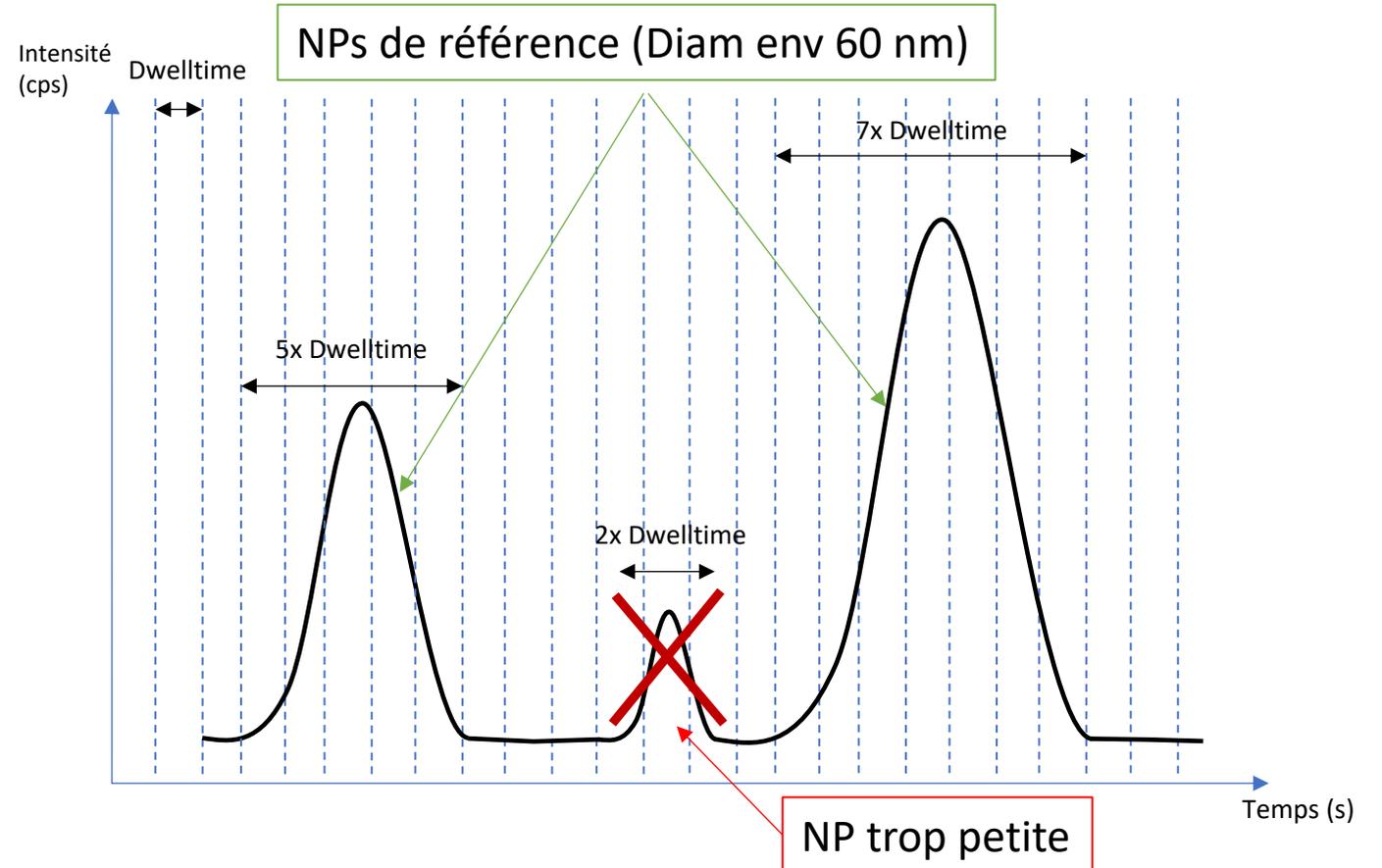
Permet de discriminer les NPs de référence des NPs liées à des phénomènes de dissolution - reprecipitation

Calcul d'une l'intensité cumulée



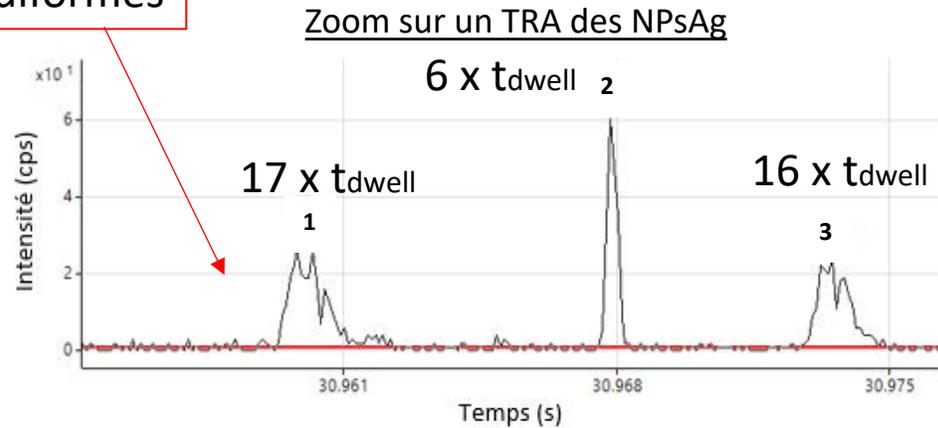
- 1 dwelltime → 1 intensité
- 1 intensité = fragment de la NP
- 4 intensités = 1 NP
- 1 NPsAg de référence = 8 intensités

Discrimination des pics selon leur durée d'intégration (Dwelltime)



Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

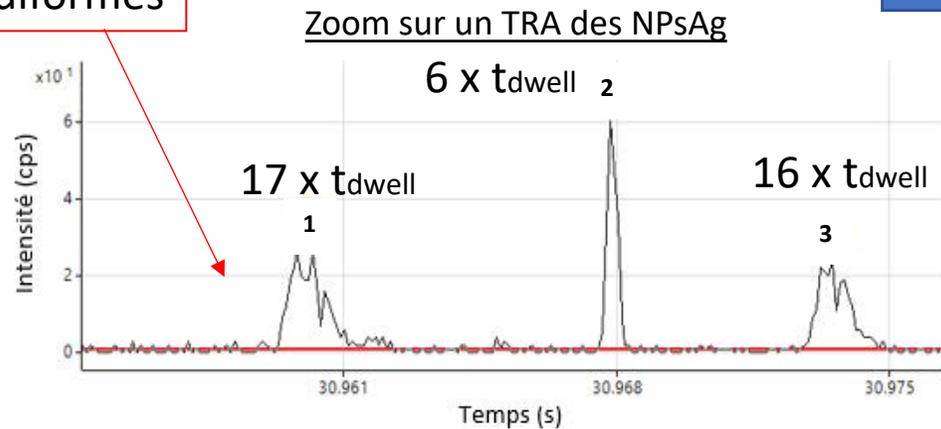
NPs difformes



- NPsAg à $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $t_{dwell} : 100 \mu\text{s}$.

Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

NPs difformes

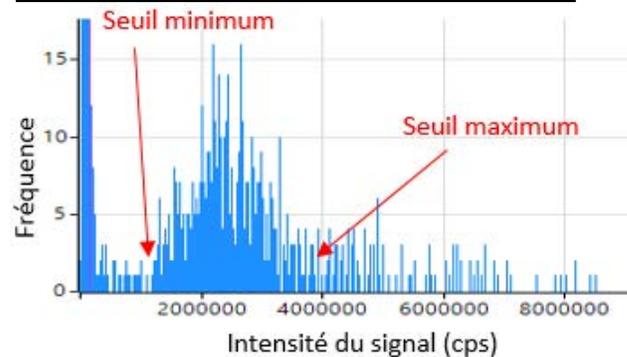


- NPsAg à $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $t_{dwell} : 100 \mu\text{s}$.

Introduction d'un critère sur le ratio Intensité/nb dwell time dans le script R pour effectuer une discrimination d'après la forme du pic

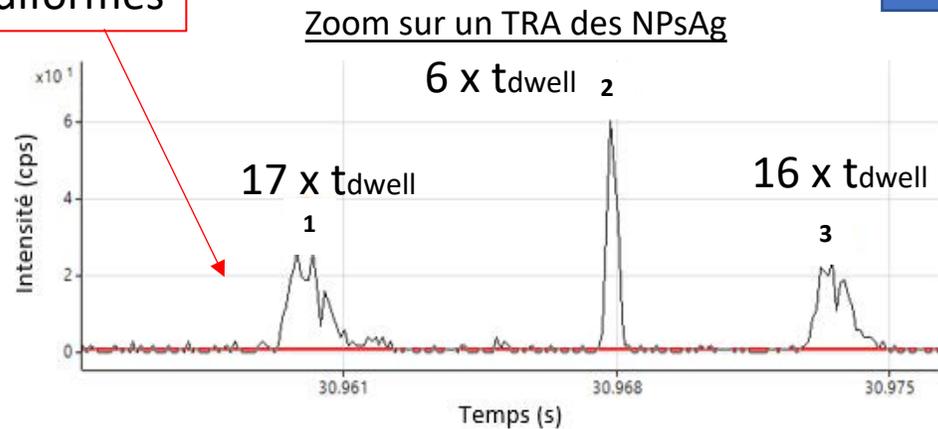
$$\text{Seuilratio} = \frac{\text{Intensité maximale du pic}}{t_{dwell} \times \text{nbr d'intensité mesurée}}$$

Distribution des intensités des NPsAg



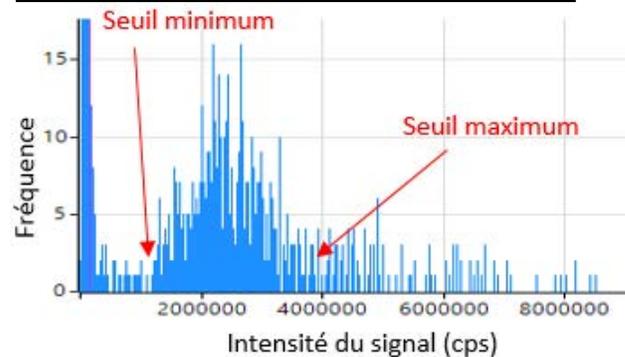
Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

NPs difformes



- NPsAg à $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $t_{dwell} : 100 \mu\text{s}$.

Distribution des intensités des NPsAg



Introduction d'un critère sur le ratio Intensité/nb dwell time dans le script R pour effectuer une discrimination d'après la forme du pic

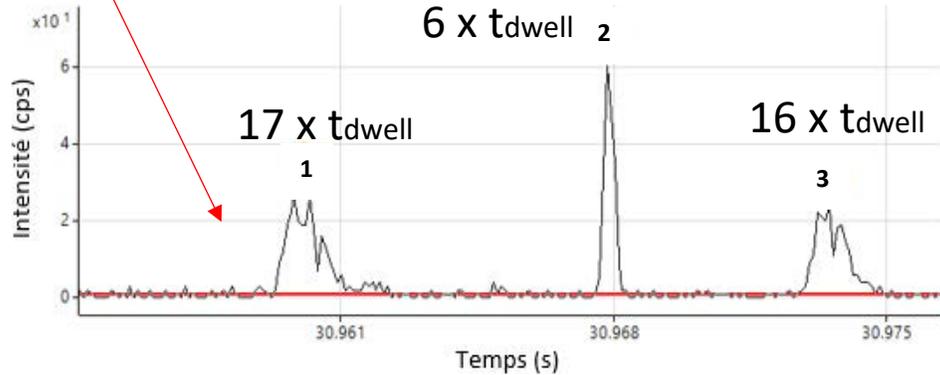
$$\text{Seuilratio} = \frac{\text{Intensité maximale du pic}}{t_{dwell} \times \text{nbr d'intensité mesurée}}$$

- Limite inférieure et limite supérieure pour NPs de référence uniquement

Développement d'un programme pour traiter les TRAs (script R)

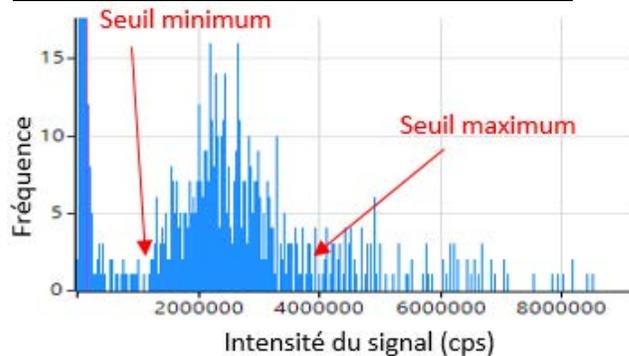
NPs difformes

Zoom sur un TRA des NPsAg



- NPsAg à 0,4 µg.kg⁻¹ et t_{dwell} : 100 µs.

Distribution des intensités des NPsAg

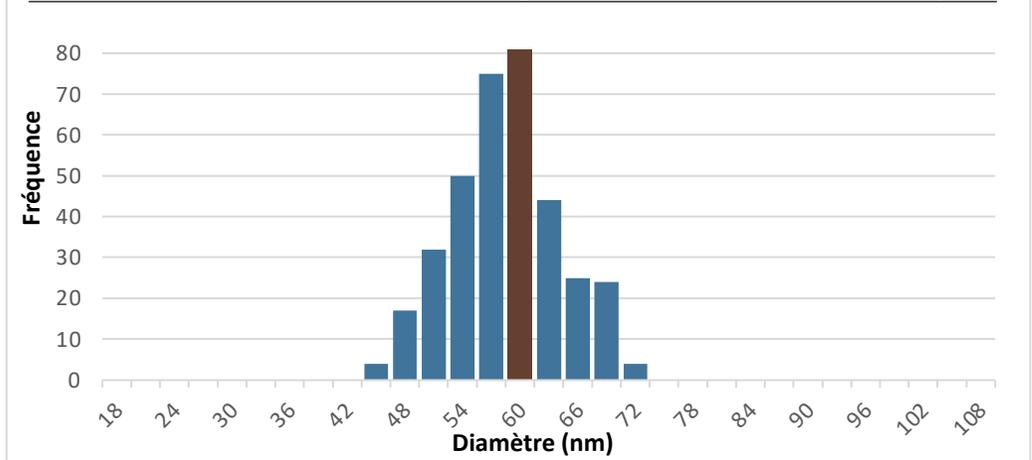


Introduction d'un critère sur le ratio Intensité/nb dwell time dans le script R pour effectuer une discrimination d'après la forme du pic

$$Seuilratio = \frac{Intensité\ maximale\ du\ pic}{t_{dwell} \times nbr\ d'intensité\ mesurée}$$

- Limite inférieure et limite supérieure pour NPs de référence uniquement

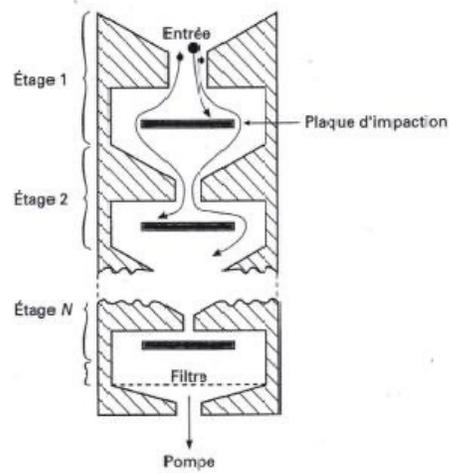
Distribution des tailles des NPsAg avec l'amélioration du Script R



- Mode = Moyenne = Médiane
- Efficacité de nébulisation toujours supérieure à 100%

Choix de l'élément ciblé – Prélèvement dans une zone peu polluée

Impacteur en cascade :



Air entrant



Vers pompe



sur filtres en fibres de Quartz :



Stage 0
Quartz fiber filter
9-10 μm



Stage 01
5.8 – 9 μm



Stage 02
4.7- 5.8 μm



Stage 03
3.3 – 4.7 μm



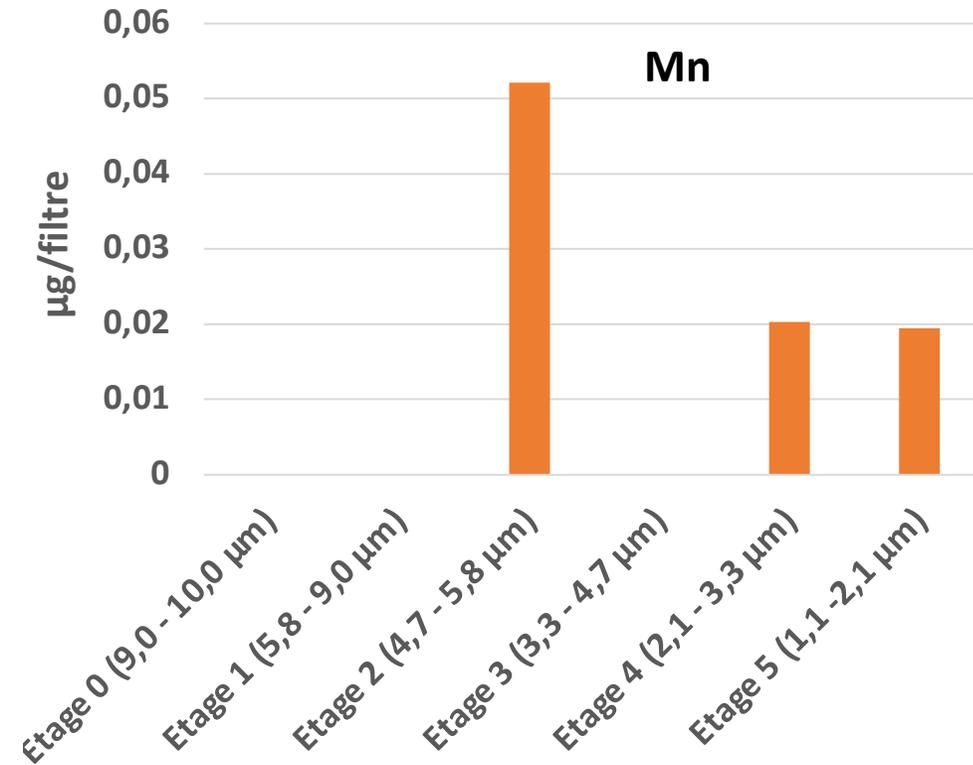
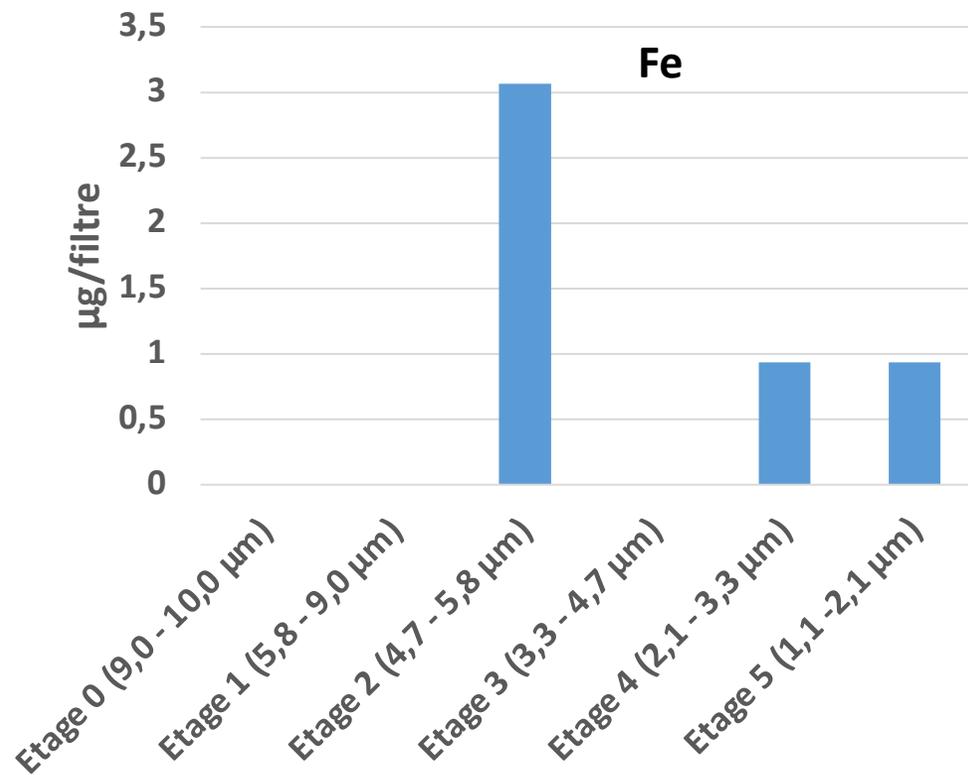
Stage 04
2.1 – 3.3 μm



Stage 05
1.1 – 2.1 μm

Choix de l'élément ciblé – Prélèvement dans une zone peu polluée

Analyse en concentration totale des dépôts sur les filtres en quartz par ICP-MS en mode normal



Fe et **Mn** probablement d'origine naturelle : oxydes de fer et ferro-manganèse des sols

On ne détecte pas ($< 0,01 \mu\text{g}/\text{filter}$) : As, Cd, Pb, Cu, Ln, Mo, Pt

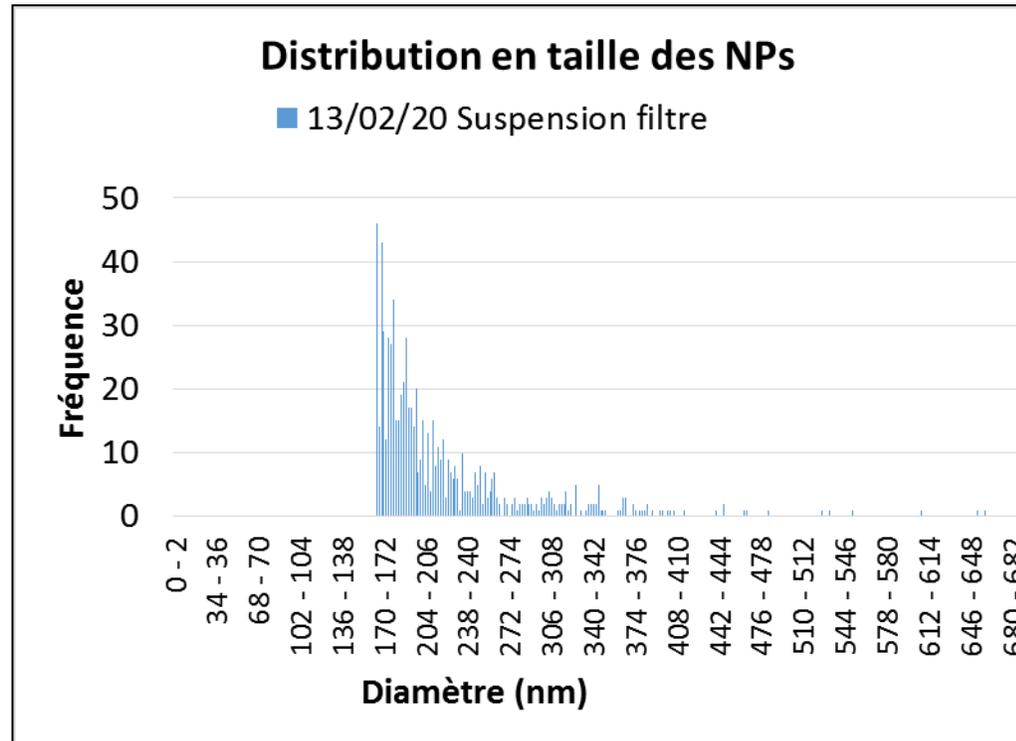


Dépôt essentiellement de nature organique ?

Développement de la méthode Single particle ICP-MS Fe dans zone peu polluée

Analyse en mode Single particle des dépôts sur les filtres en quartz

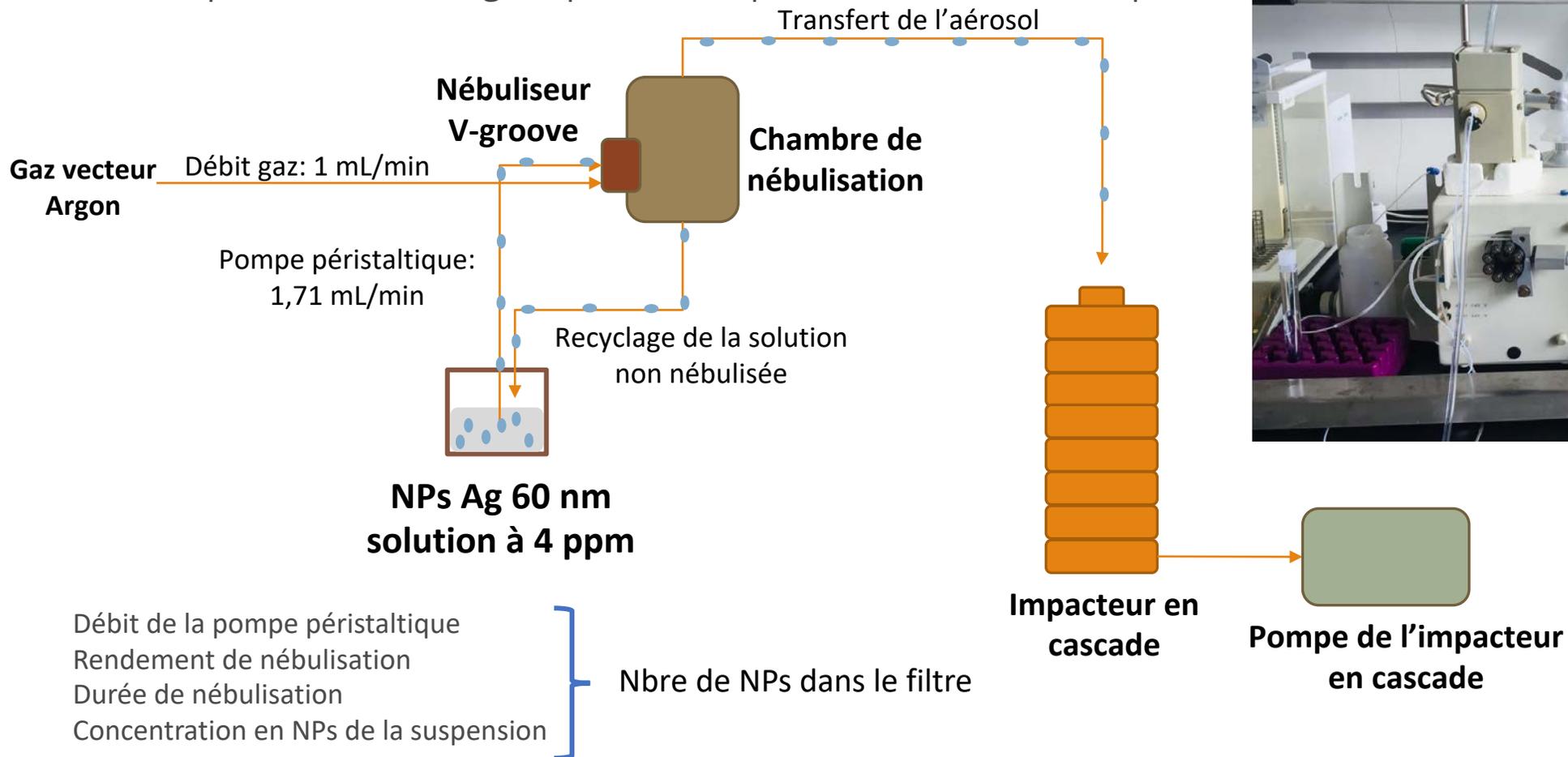
Filtre de l'étage 7 (0,43 -0,65 μm) avec remise en suspension par sonication dans HNO_3 0,1%



- 744 particules détectées en 60 s soit $1,6 \cdot 10^8$ particules/filtre
- Diamètre moyen : 220 nm

Validation des résultats obtenus – Utilisation de nanoparticules de référence

Mise en place d'un montage expérimental pour simulation d'un dépôt de

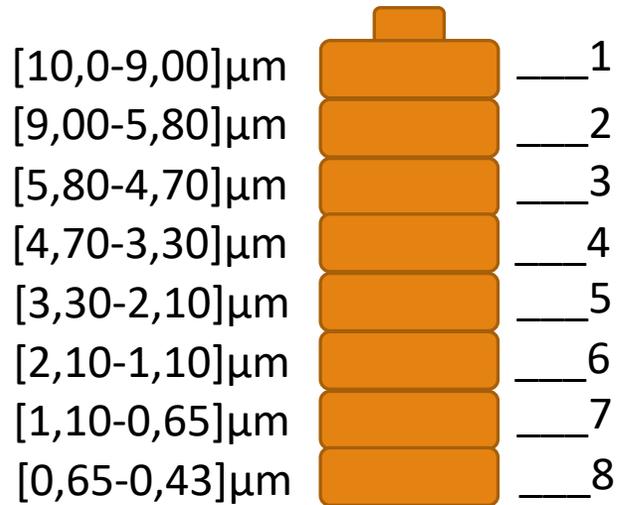


Remise en suspension des NPS déposées sur les filtres par sonication dans une solution de HNO_3 0,1M

Validation des résultats obtenus – Utilisation de nanoparticules de référence

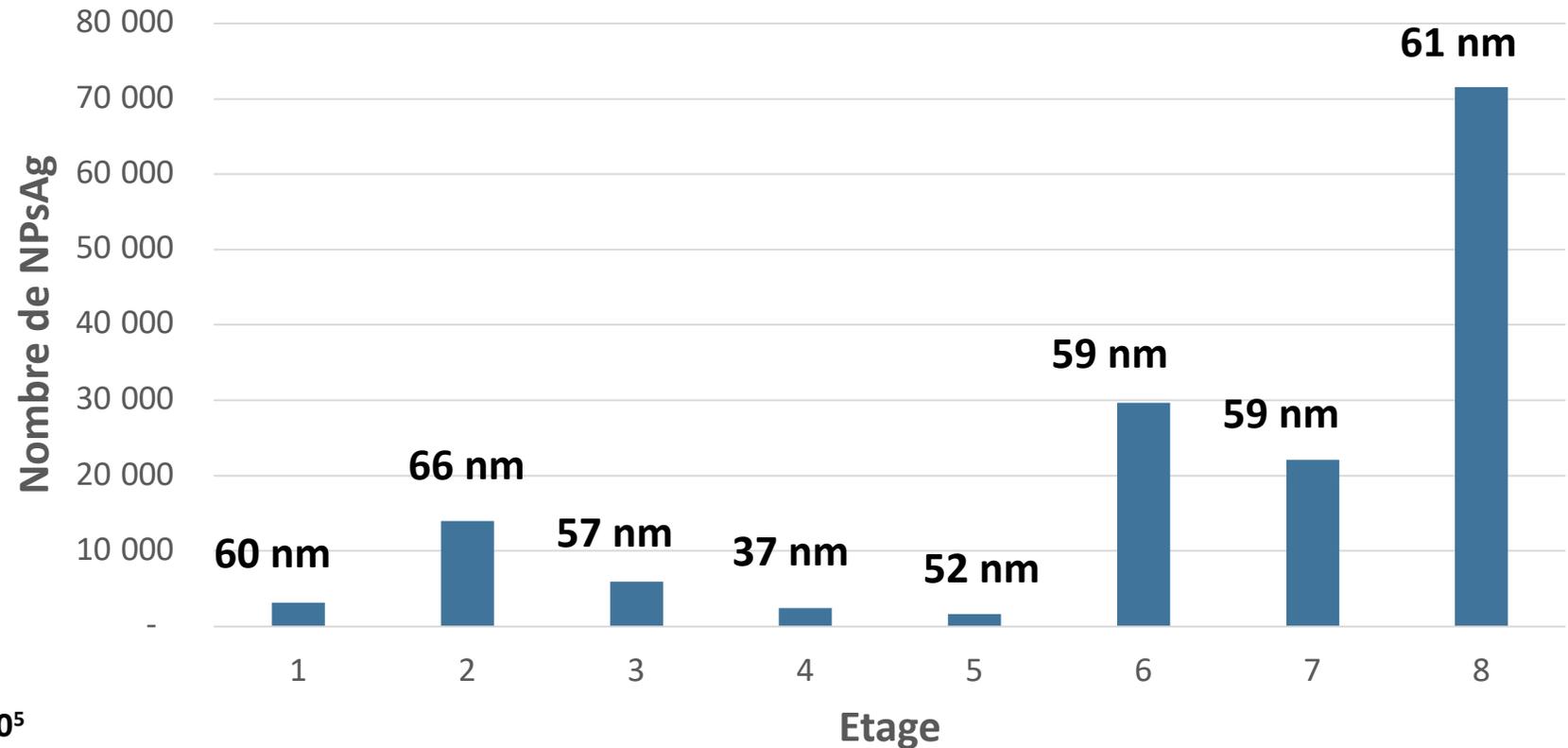
Simulation d'un dépôt de NPs Ag 60 nm

Nombre de Particules max: $2,17 \cdot 10^9$



- [NPsAg]ini : 4,2 mg/kg
- Durée d'aérosol: 2 heures
- Durée integration: 100 µs
- Efficacité de nébulisation à 140%
- Moyennes des diamètres ≈ 60nm
- Nombre de Particules détectées: $4,88 \cdot 10^5$
- Rendement: 0,022%

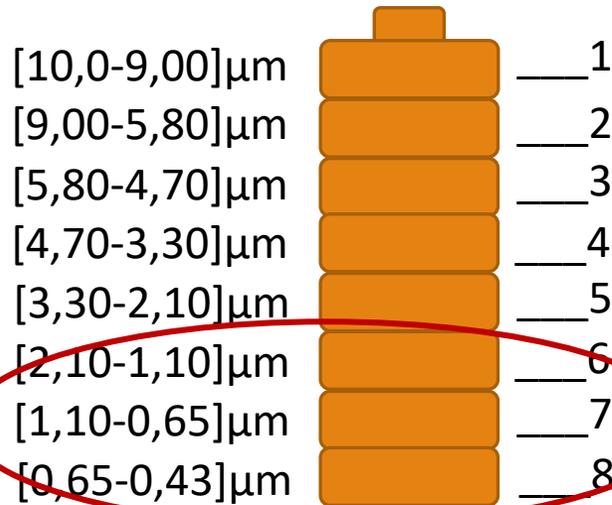
Fractionnement des NPsAg avec l'impacteur en cascade



Validation des résultats obtenus – Utilisation de nanoparticules de référence

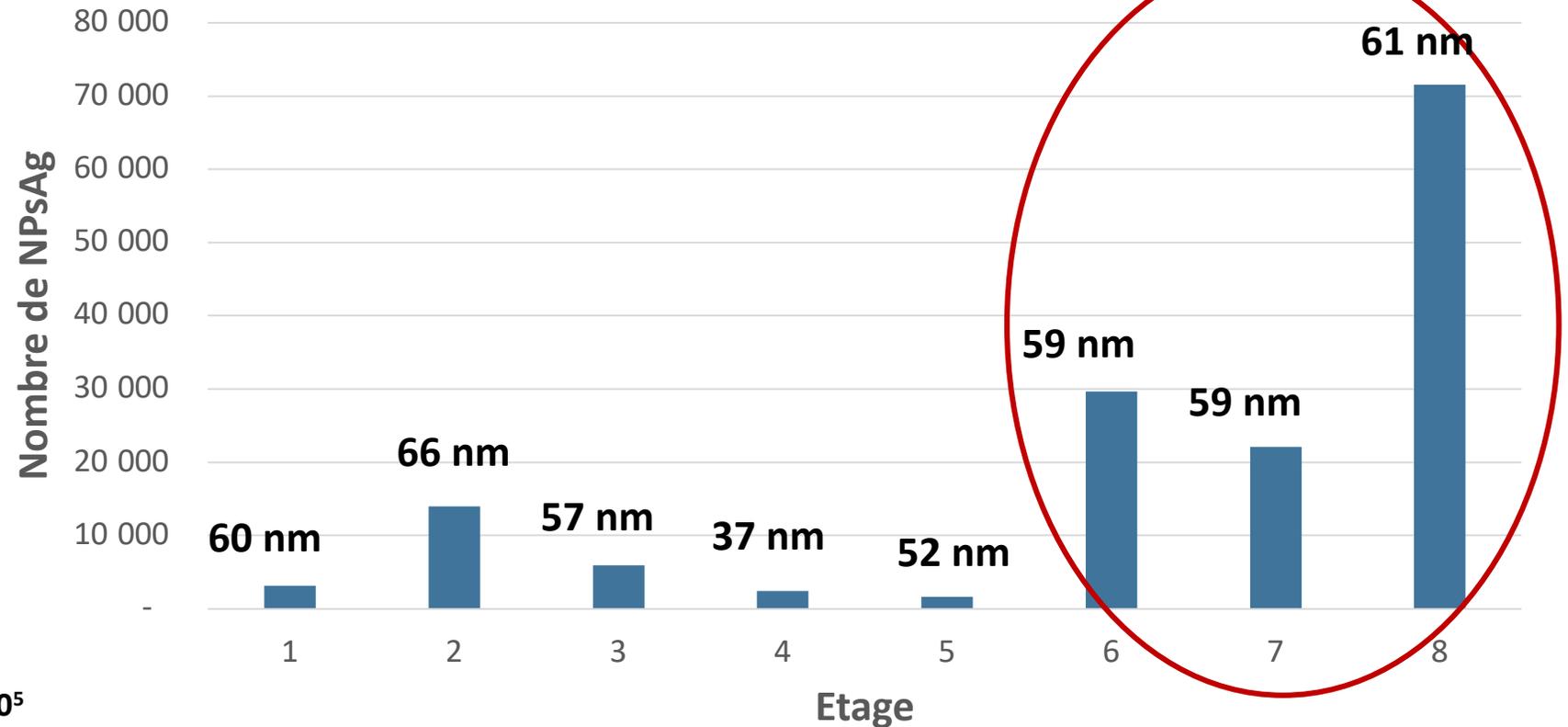
Simulation d'un dépôt de NPs Ag 60 nm

Nombre de Particules max: $2,17 \cdot 10^9$



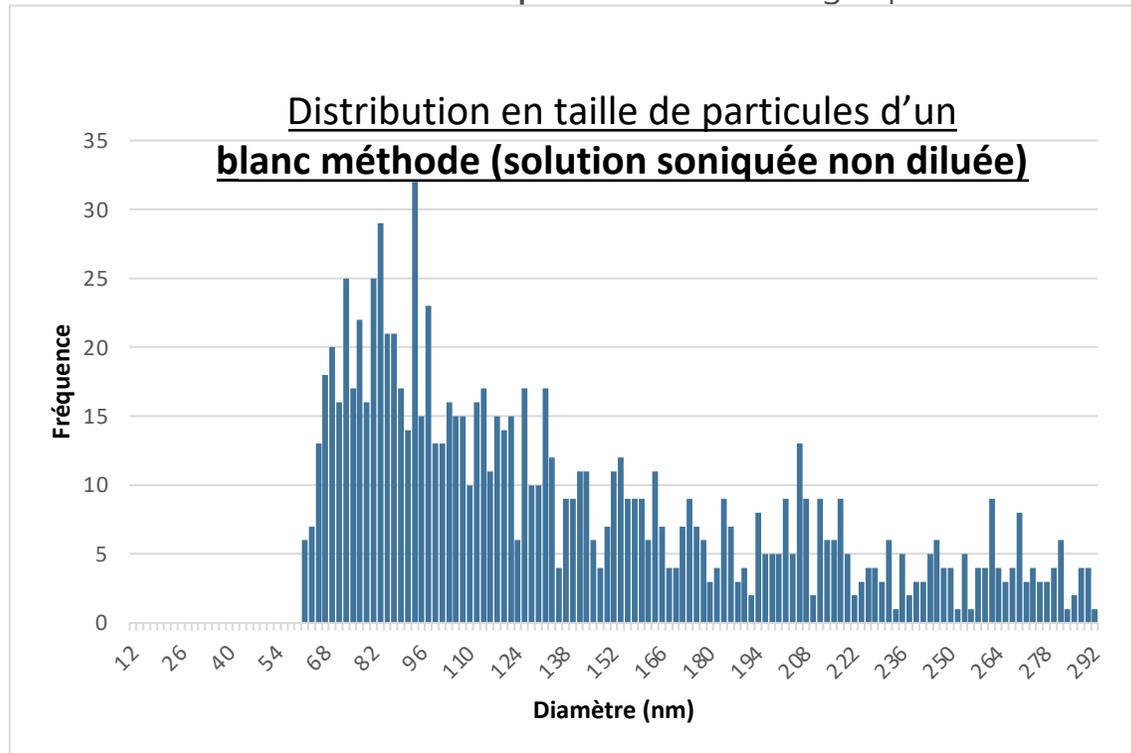
- [NPsAg]ini : 4,2 mg/kg
- Durée d'aérosol: 2 heures
- Durée integration: 100 μs
- Efficacité de nébulisation à 140%
- Moyennes des diamètres $\approx 60\text{nm}$
- Nombre de Particules détectées: $4,88 \cdot 10^5$
- Rendement: 0,022%

Fractionnement des NPsAg avec l'impacteur en cascade

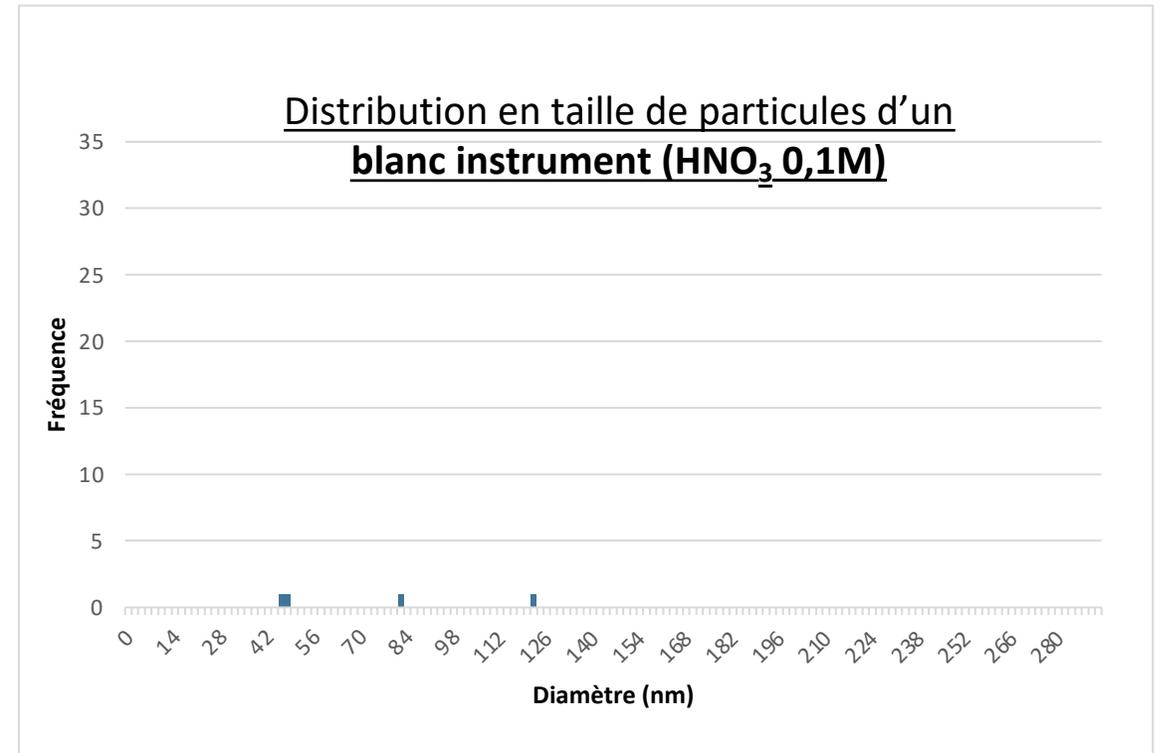


Validation des résultats obtenus – Utilisation de nanoparticules de référence

Simulation d'un dépôt de NPs Fe_3O_4 60-100 nm



- Contamination ?
 - Verrerie ?
 - Filtres en quartz ?
 - ...



- Vial en polypropylène
- Pas de particules détectées

Conclusions/Perspectives

Réalisé :

- Prélèvement et analyse en éléments totaux sur zone peu polluée :
 - ✓ détection de Fe et Mn en faible quantité : choix du fer pour l'analyse en SP-ICP-MS/MS
- Développement d'un programme de traitement des signaux obtenus avec l'ICP-MS (TQ)
- Caractérisation de NPs par SP-ICP-MS
 - ✓ Développement de la méthode de désorption des NPs déposée sur les filtres pour Ag
 - ✓ Validation avec un dépôt dans l'impacteur par nébulisation de la suspension de NPs pour Ag
 - ✓ Problèmes de contaminations lors de l'analyse des NPs de Fe_3O_4

Suite :

- Améliorer et valider l'analyse de NPs de Fe_3O_4 (et de NPs d'autres compositions)
- Tester un préleveur passif
- Prélèvements sur le site de Fessenheim pour point 0

Bilan du projet

- ❖ Développement analytique
 - sur des micropolluants émergents dont la manipulation est complexe
 - prélevés dans un compartiment de l'environnement nouveau pour le laboratoire
 - avec un équipement de pointe, unique en France (2 en Europe)
- ❖ Nouvelle collaboration IPHC/ICPEES
- ❖ Contribution à la formation à la recherche et aux sciences analytiques de 3 étudiants de niveau Master 2 dont 2 financés par le projet
- ❖ Transfert du savoir acquis aux permanents de l'équipe pour la poursuite du projet
- ❖ Réponse à des appels à projets en 2023 sur cette thématique

Remerciements

Merci aux étudiants Xin Liu, Gauthier Rosé, Maxence Pavaiier, Malak Dia, Maxime Chen



aux personnels CNRS I. El Masoudi, P. Ronot



au Dr Olivier Delhomme (ICPEES) pour son aide au prélèvement



au Pr Sylvie Bégin et à la doctorante P. Duarte (IPCMS) pour les nanoparticules de Fe_3O_4



à AtmoGrandEst pour l'autorisation d'accéder à leurs installations



Merci !

Anne Boos

Maîtresse de conférences

IPHC UMR CNRS 7178

Université de Strasbourg

anne.boos@unistra.fr

