

UTILISATION DES OUTILS XRF ET LIBS PORTABLES POUR L'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION AUX MÉTAUX DANS LE DOMAINE DE LA SANTÉ AU TRAVAIL

Z. Abboud^{*1,2}, N. Gaudel¹, V. Matera¹, S. Merouane¹, C. Fabre² et J. Cauzid²

¹Institut National de Recherche et de Sécurité, Département Métrologie des Polluants, 54519 Vandoeuvre-les-Nancy, France

²Département des géosciences, GeoRessources CNRS-Université de Lorraine, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, France

*Courriel de l'orateur: zeinab.abboud@inrs.fr

TITLE

Using portable XRF and LIBS tools to assess exposure to metals in the field of occupational health

RESUME

Ces travaux visent à développer et optimiser l'analyse des aérosols métalliques avec deux techniques d'analyse portables. La XRF et la LIBS devraient ainsi permettre, grâce à un traitement des données spectroscopiques adapté, d'évaluer les expositions professionnelles, directement sur le terrain. Cette contribution présentera les premiers résultats d'analyses LIBS obtenus sur des membranes PVC vierges. Les paramètres d'influence sur le signal détecté (distance au tir, nombre de tirs, ...) seront également discutés. Enfin, les principaux objectifs et les différentes phases à venir de cette étude seront décrits.

ABSTRACT

The aim of this project is to develop and optimize two metal aerosols analysis using portable techniques. The XRF and LIBS should thus allow, thanks to suitable spectroscopic data processing, to assess occupational exposures directly on-site. This contribution will present the first LIBS results obtained on virgin PVC membranes. The parameters already identified as influencing the detected signal (shooting distance, number of shots, etc.) will also be discussed. Finally, the main objectives and future phases of this study will be described.

MOTS-CLÉS: Spectroscopie d'émission optique de plasma Induite par Laser (LIBS), Spectroscopie de Fluorescence X (SFX), Hygiène au travail, Exposition des travailleurs, Métaux et métalloïdes aérosolisés/ **Keywords:** Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), X-ray fluorescence (XRF), Occupational hygiene, Worker exposure, Aerosolized metals and metalloids.

1. CONTEXTE ET OBJECTIF

En hygiène industrielle, il est essentiel d'évaluer l'exposition des travailleurs aux aérosols de métaux et de métalloïdes en raison des risques potentiellement graves qu'ils présentent pour la santé. Par exemple, certaines particules en suspension dans l'air, telles que les fumées de soudage, peuvent exposer les travailleurs à des éléments nocifs, notamment le plomb, le fer, le nickel et le chrome (INRS, 2019). Ainsi, une étude réalisée en 2017 a révélé que 528 000 salariés français étaient exposés aux fumées de soudage, dont plus de 200 000 au plomb, une substance cancérigène et toxique (INRS, 2019).

Les méthodes conventionnelles d'analyse des aérosols de particules inorganiques, telles que les métaux et les métalloïdes, impliquent un prélèvement suivi d'une analyse en laboratoire, souvent chronophage. Il s'agit de mettre totalement en solution l'échantillon issu du prélèvement, avec des réactifs la plupart du temps dangereux, tels que l'acide fluorhydrique. En revanche, des instruments spectroscopiques portables, la fluorescence X (XRFp) et la spectroscopie d'émission optique de plasma créé par laser (LIBSp), peuvent évaluer la nature des aérosols directement sur le lieu de travail sans préparation préalable de l'échantillon. Ceci permet donc de détecter rapidement des éléments d'intérêt et de localiser immédiatement les zones à haut risque afin de mettre en œuvre rapidement des actions préventives.

Les objectifs des travaux qui seront présentés ici visent à développer des méthodologies robustes et à définir les conditions nécessaires à la réalisation d'analyses de terrain. L'analyse et le traitement des données spectroscopiques devraient permettre de déterminer les éléments chimiques susceptibles de contribuer à une exposition significative aux métaux et métalloïdes, selon une approche d'abord qualitative à semi-quantitative, puis d'évaluer la faisabilité d'une analyse permettant la comparaison avec une valeur limite d'exposition professionnelle, selon, cette fois, une approche quantitative. En complément à ces prélèvements conventionnels, des prélèvements sur les surfaces de travail (lingettes) peuvent également être envisagés afin d'évaluer les risques de contamination aux postes de travail par le biais d'une cartographie.

Les mesures seront validées à la fois en laboratoire et directement sur le terrain.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'outil portable LIBS SciAps® Z-903 utilisé est doté d'un laser de 1064 nm et de trois spectromètres CCD permettant d'obtenir une large gamme spectrale entre (190 et 950 nm). L'analyse peut se faire à une fréquence de 20 Hz (soit 20 tirs/ seconde), en procédant sous forme d'une grille de 12 points différents. Pour chacune des zones analysées, soit 12 points d'analyses (chacune ayant un diamètre d'environ 50 à 100 µm), un seul spectre LIBS est enregistré, et il représente la moyenne de la zone d'étude (cf. Figure 1.b). Les échantillons devant analysés étant constitués de membranes de faibles épaisseurs (QMA, PVC, PTFE, PC) ; ils reposent sur un "PAD" (tampon en cellulose). Ce PAD permet ainsi à la fois d'assurer la rigidité/planéité de la membrane et également d'éviter que le faisceau laser n'altère le matériau sous-jacent (par exemple un porte échantillon), induisant potentiellement une contribution chimique qui ne relève pas de l'échantillon.

Des expérimentations ont été menées afin d'évaluer (cf Figure 1) :

- la planéité de la surface considérée (Figure 1.a) : des PADs de cellulose ont été analysés à la fois au centre et sur les bords, avant et après la compression de ce dernier,
- la variation du nombre de tirs de nettoyage et du nombre de données acquises au même endroit, lors de l'analyse d'une membrane PVC vierge (Figure 1.b). Le tir de nettoyage, recommandé par le constructeur, a pour but d'éliminer les impuretés de la surface.
- l'influence de la variation de la distance entre la source laser de l'appareillage et une membrane vierge PVC (distance notée "D" sur la Figure 1.c). Quatre distances ont été étudiées : de 0 mm (c'est à dire au contact de l'échantillon), à 1 mm, à 2 mm et à 3 mm. Il s'agit d'estimer la possibilité de tirs à distance afin d'éviter un contact direct de l'appareillage avec l'échantillon (avec une perte d'aérosol/particules probable et une contamination de la tête de l'appareil).

Six mesures ont été effectuées pour chacun des essais et chaque modalité, à savoir 3 tirs au centre et 3 tirs sur les bords de l'échantillon.

A ce stade des investigations, ne disposant pas de données de calibrations pour les matrices/échantillons testés (membranes, PAD), les interprétations des résultats de ces trois tests sont donc issues de traitements comparatifs des différents spectres moyens obtenus.

Les éléments présents dans les échantillons ont été identifiés à partir des spectres LIBS obtenus à l'aide de la base de données des spectres atomiques du NIST. La présence des éléments ainsi repérés dans les spectres LIBS a été confirmée par comparaison des résultats des analyses des membranes vierges obtenues par digestion acide et analyse par ICP-OES (spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif). Ces données sont disponibles dans la base de données MetroPol de l'INRS (INRS, 2023).

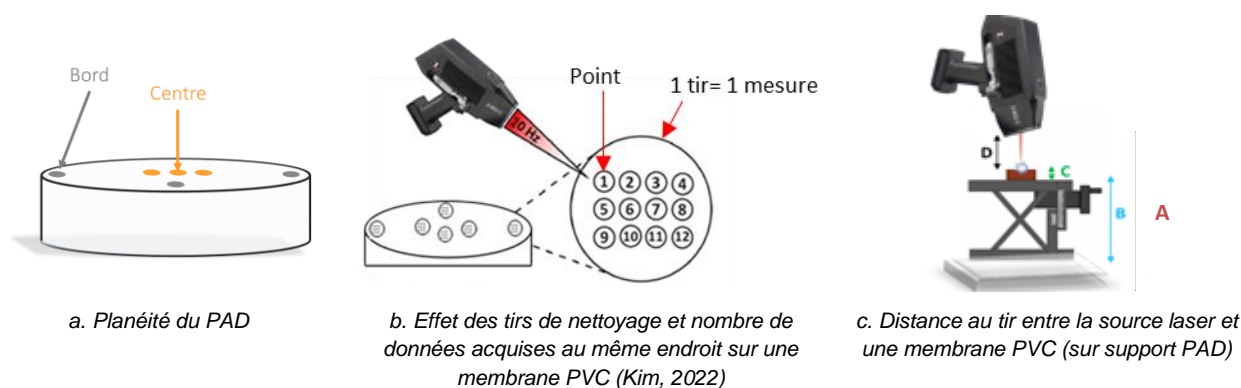


Figure 1. Expérimentations menées avec la LIBS portable

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Effet de la planéité sur un support de cellulose épais et compressible

Des PADs de cellulose ont été analysés à la fois au centre et sur les bords, avant et après la compression de ce dernier. Le spectre obtenu lors de l'essai effectué sur le support en cellulose avant compression (Figure 2.a) montre des différences d'intensité entre le centre et les bords du support, notamment pour le carbone et le calcium. Après avoir soumis le PAD à la compression de 7 tonnes (presse hydraulique) les spectres LIBS montrent que ces variations d'intensité ont été éliminées, on observe également une légère diminution de l'intensité globale a été observée (Figure 2.b). De plus, les raies d'émission sont identiques dans les deux configurations (carbone, magnésium, calcium, sodium et hydrogène), ce qui indique une composition chimique du support homogène.

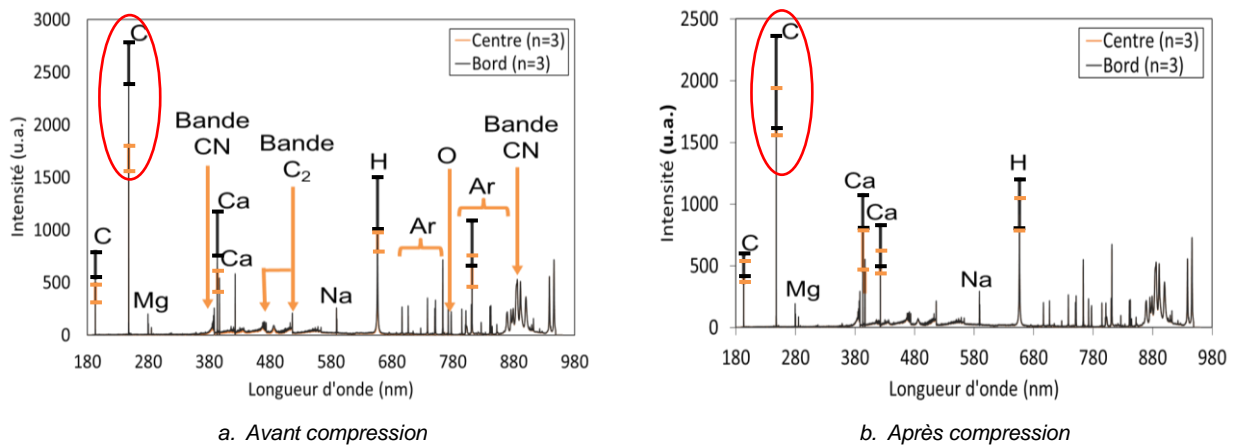


Figure 2. Spectres LIBS d'un PAD de cellulose avant et après compression

En conclusion, la planéité du support est un paramètre clé et d'importance. Ainsi, afin de limiter des biais lors des analyses futures, le support (PAD) sera systématiquement compressé pour les expériences ultérieures.

3.2. Effet du nombre de tirs

Ces essais ont consisté à analyser une membrane PVC (soutenue par un PAD compressé) avec deux paramètres testés (tir de nettoyage / tir d'analyse) selon trois configurations :

- a) 0 tir de nettoyage et 1 tir d'analyse,
- b) 1 tir de nettoyage et 1 tir d'analyse,
- c) 2 tirs de nettoyage et 4 tirs d'analyse.

Les résultats (Figure 3) démontrent que les tirs de nettoyage, et de manière générale, le nombre de tirs, induisent une baisse significative de l'intensité du signal, et ce quel que soit la longueur d'onde considérée. En effet, lors d'une analyse en LIBS, le premier tir laser ablate la surface non altérée. À l'inverse, l'utilisation de plusieurs tirs successifs au même endroit, peuvent altérer la surface, modifier le cratère d'ablation et donc réduire l'intensité et la qualité du signal.

Par conséquent, le protocole optimal est : aucun tir de nettoyage et 1 tir d'analyse LIBS par emplacement est retenu pour les expériences ultérieures.

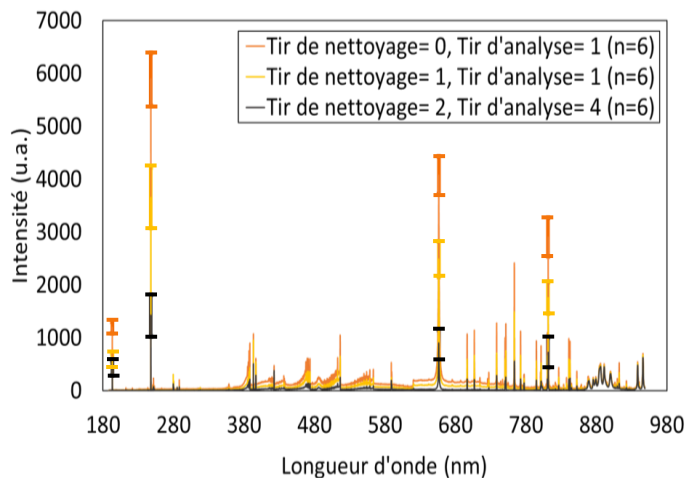


Figure 3. Effet du nombre de tirs sur les spectres d'analyse LIBS d'une membrane PVC (avec PAD)

3.3. Effet de la distance entre la source laser et la membrane PVC

Il s'agit ici de tester la possibilité de réaliser des tirs à distance de l'échantillon afin d'éviter un contact direct de l'appareillage.

Les données spectrales, issues des 4 distances testées, allant de 0 à 3 mm, (Figure 4.a) montrent que l'intensité du signal augmente de manière significative à mesure que la distance diminue. En outre, l'intensité du pic de carbone (représentatif du support), illustrée dans la Figure 4.b, est constante jusqu'à 1 mm, mais elle diminue progressivement avec l'augmentation de la distance à l'échantillon. Ces résultats soulignent l'importance de la proximité entre la membrane en PVC et l'échantillon pour l'intensité du signal. L'effet observé est probablement lié au phénomène suivant propre à la LIBS : lorsque l'impulsion laser est plus proche de l'échantillon, la densité d'énergie plus élevée sur la surface entraîne un plasma plus dense et un signal plus élevé. Lorsque que la distance à l'échantillon augmente, la densité d'énergie diminue car le laser n'est plus focalisé sur la surface. Le plasma est donc moins important, et l'intensité diminue. Aussi, afin de limiter le contact avec l'échantillon (pour ne pas modifier la répartition des aérosols) tout en conservant un signal exploitable, la distance entre l'échantillon et l'outil sera fixée à 1 mm.

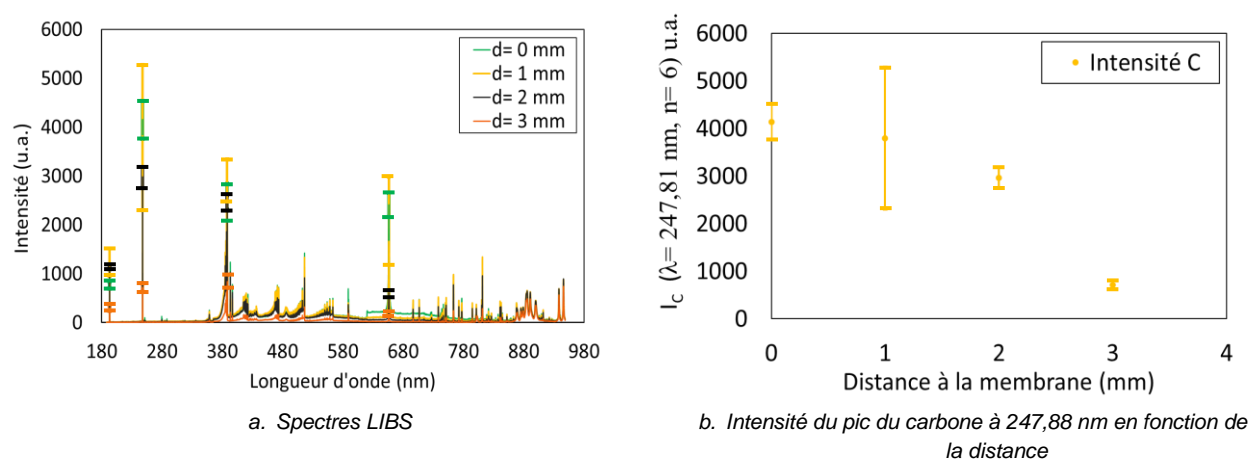


Figure 4. Influence de la distance à l'échantillon lors de l'analyse d'une membrane PVC (avec PAD)

4. PERSPECTIVES ET SUITE DES ESSAIS

L'étude à venir est divisée en quatre actions principales et elle se concentrera sur quatre éléments "traceurs" à savoir le Mn, Ni, Li et Pb, éléments choisis en fonction du contexte sanitaire, de nos capacités de génération de dépôt à l'INRS et des caractéristiques analytiques des deux techniques. Ce travail a débuté en 2024 et il s'achèvera fin 2027. Voici les quatre phases qui seront menées selon la chronologie suivante :

A/ Génération, prélèvement et préparation de l'analyse : dans un premier temps deux systèmes de génération d'aérosols seront utilisés : un banc de fumées de soudage pour générer des aérosols enrichis en Ni et Mn, et un banc polyvalent pour des aérosols spécifiques comme le Pb et le Li. Les aérosols seront créés avec des rapports et des concentrations d'éléments variables, et plusieurs membranes/supports seront testés afin d'évaluer leur comportement et de minimiser les interférences (membranes en PVC, ester de cellulose, PTFE, polycarbonate, ...). Les paramètres d'analyse, tels que le conditionnement des échantillons (pochette, film de protection,...) et les protocoles d'analyse seront également optimisés pour les deux techniques.

B/ Traitement des spectres et création de courbes de calibration : l'étude s'appuiera sur des méthodes de traitement des spectres et d'étalonnage traditionnelles et ainsi que sur des méthodes basées sur l'IA. L'approche traditionnelle utilisera les techniques de matrice inverse XRFp et l'analyse en composante principale (ACP) pour l'extraction des analytes et l'analyse semi-quantitative, tandis que la méthode basée sur l'IA sera basée sur l'utilisation de réseaux neuronaux convolutifs (CNN) profonds afin d'automatiser le prétraitement du signal et générer des courbes d'étalonnage en temps réel.

C/ Validation en laboratoire : cette étape visera à prédire les concentrations élémentaires dans de nouveaux échantillons en créant des mélanges dans des matrices complexes. Les valeurs obtenues seront vérifiées par des analyses gravimétriques et chimiques afin de comparer les données obtenues par outils portables avec les deux approches de traitement.

D/ Validation sur le terrain : il s'agira de déterminer les concentrations élémentaires de mélanges inconnus en déployant des dispositifs conventionnels d'échantillonnage sur le terrain. Les aérosols collectés seront analysés directement à l'aide des instruments portables XRF et LIBS, et les résultats seront comparés aux valeurs de référence obtenues par la méthode conventionnelle (ICP-OES).

5. REFERENCES

- INRS (2019) Premiers résultats de l'enquête SUMER 2017: comment ont évolué les expositions des salariés aux risques professionnels sur les vingt dernières années? (<https://www.inrs.fr/publications-et-outils>)
- Kim, Y. (2022) Access to quantitative analysis of carbonates using a portable LIBS instrument: First applications to single minerals and mineral mixtures, Université de Lorraine
- INRS (2023) MétroPol M-439 Mise au point des méthodes de prélèvement actif et d'analyse d'aérosols inorganiques dans l'air des lieux de travail (<https://www.inrs.fr/publications>)