

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Etude n°4

**PRELEVEMENT ET ANALYSE DES
METAUX DANS LES PARTICULES EN
SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT**

Antoine ROBACHE, François MATHE, Jean-Claude GALLOO
avec la collaboration technique de
Benoît HERBIN, Bruno MALET et Mohamed MEZRAG
Décembre 2001

SOMMAIRE

Résumé	1
Introduction	3
1 Echantillonnage.....	4
1.1 Choix du préleveur.....	4
1.1.1 Débit d'échantillonnage.....	5
1.1.2 Module ACCU associé à l'analyseur TEOM.....	5
1.1.2.1 Description du système ACCU.....	6
1.1.2.2 Mesure de la concentration massique journalière	7
1.1.2.2.1 ACCU / Partisol Plus.....	7
1.1.2.2.2 Filter Pack / Partisol Plus	8
1.1.2.3 Mesure hebdomadaire des concentrations en métaux.....	8
1.2 Durée du prélèvement.....	12
1.3 Choix des filtres	15
1.3.1 Efficacité de collecte	15
1.3.2 Résistance au colmatage.....	15
1.3.3 Qualités chimiques.....	16
2 Analyse en laboratoire.....	18
2.1 Choix d'une technique d'analyse.....	18
2.2 Mise en solution de l'échantillon	19
2.3 Analyse de l'échantillon sous forme liquide.....	21
3 Soutien aux ASQAA	21
3.1 Filtres vierges.....	22
3.1.1 Filtres Whatman.....	22
3.1.2 Filtres Pallflex.....	23
3.2 Choix d'un laboratoire	23
3.2.1 Questionnaire à l'attention des laboratoires	24
3.2.2 Analyse de filtres vierges	24
3.2.3 Analyse d'un Matériau Certifié de Référence (MCR)	24
3.3 Elaboration de filtres d'intercomparaison	24
4 Perspectives	29
Annexe n°1.....	31
Annexe n°2.....	33

Résumé de l'étude n°4 du rapport d'activités 2001 de l'EMD

Etude suivie par : Antoine ROBACHE, François MATHE
☎ 03 27 71 26 24 ou 26 10

PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

En 1999, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) a initié un programme pilote de mesure des métaux As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques. Ce programme est destiné à acquérir, au niveau français, une expérience et une compétence nécessaires pour anticiper les besoins liés à la future directive fille concernant la mesure de ces métaux. Deux phases sont prévues dans ce programme :

- une phase pilote à laquelle ont participé cinq réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- une phase d'extension des mesures à l'ensemble des réseaux français.

L'année 2001 a vu s'achever la phase pilote et débiter la phase d'élargissement des mesures à d'autres réseaux.

Ce rapport d'activité présente les actions menées au cours de l'année 2001 ; mais il reprend aussi des résultats plus anciens afin d'exposer l'ensemble des enseignements acquis depuis le commencement du programme.

Ce rapport se compose de trois parties. Les deux premières parties concernent respectivement les étapes de prélèvement et d'analyse des échantillons particuliers. Elles présentent les travaux de l'année 2001 ainsi que les critères à intégrer dans les choix réalisés lors de l'élaboration d'une méthode de mesure des métaux lourds. Les questions suivantes sont abordées et des réponses sont proposées :

- Quel préleveur utiliser ? Les préleveurs les plus adaptés sont les préleveurs de type LVS répondant aux critères de la norme EN12341. Le système ACCU associé à l'analyseur TEOM a été testé. Il collecte une quantité de particules plus faible que les préleveurs de particules traditionnels.
- Quelle durée de prélèvement choisir ? Des prélèvements journaliers et hebdomadaires ont été comparés. Les résultats sont en bon accord pour les deux stratégies.
- Quel média filtrant employer ? . Les filtres les plus adaptés à la mesure des métaux dépendent de la durée de prélèvement : filtres Téflon pour des prélèvements journaliers et filtres en fibre de quartz pour les prélèvements hebdomadaires.
- Quelle technique d'analyse est-il préférable d'utiliser ? Les techniques d'analyse de l'échantillon sous forme solide (XRF, PIXE) ne sont pas encore éprouvées, il est préférable d'utiliser des techniques d'absorption atomique four (SAAE) ou de spectrométrie de masse (ICP-MS)

- Quel type de mise en solution adopter ? Plusieurs solutions ont été évaluées (eau régale ou mélange HNO_3 / H_2O_2 ; plaque chauffante ou minéralisateur micro-ondes)

La troisième partie de ce rapport est consacrée aux actions que nous réalisons ou réaliserons prochainement pour aider les réseaux à mesurer les métaux. Il s'agit principalement de la distribution de filtres vierges et de conseils pour le choix ou la validation d'un laboratoire d'analyse. Dans le cadre de ce dernier travail, des essais ont débutés pour mettre au point et valider une méthode de prélèvement qui permettra de collecter des filtres dont les teneurs en métaux sont équivalentes. Ces filtres serviront à des exercices de comparaison entre laboratoires d'analyse

PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

Dans le cadre d'un renforcement de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de nouveaux polluants. Une directive est en cours d'élaboration et rendra obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni dans les particules en suspension dans l'air ambiant.

Le projet de directive européenne propose des seuils de concentration à ne pas dépasser ou valeurs limites. Ces valeurs limites sont sous la forme d'une moyenne annuelle maximale : 6 ng/m³ pour As, 5 ng/m³ pour Cd et 20 ng/m³ pour Ni. La mesure réglementaire de ces polluants viendra s'ajouter à la mesure de Pb pour lequel une valeur limite annuelle de 500 ng/m³ est déjà en vigueur.

Dans le but de veiller au respect de ces réglementations, un groupe de travail européen a été formé pour rédiger une norme CEN décrivant une méthode de référence pour la mesure de ces métaux. La surveillance des métaux dans les particules devra être réalisée à l'aide de cette méthode ou d'une méthode dont l'équivalence a été démontrée.

Afin d'initier la mesure des métaux lourds en France, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) a mis en place, en 1999, une opération dans les réseaux français. Cette opération se décompose en deux phases : une phase pilote dans laquelle ont été impliqués cinq réseaux de surveillance de la qualité de l'air (1999 - 2001) et une phase d'extension des mesures à l'ensemble des réseaux français (à partir de 2001).

Les objectifs de la phase pilote étaient de :

- connaître les teneurs en métaux sur des sites urbains et sur des sites de proximité industrielle,
- réaliser des choix métrologiques (méthodes de prélèvement et d'analyse) répondant aux exigences réglementaires européennes et assurant une bonne qualité des mesures.

Les objectifs de la phase d'extension des mesures sur l'ensemble du territoire français sont :

- découvrir les sites présentant de fortes teneurs en métaux et contrôler le respect de la réglementation sur l'ensemble du territoire français.
- contrôler la qualité et l'homogénéité des mesures réalisées dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

Les premiers enseignements de la phase pilote sont présentés dans les rapports d'activité 1999 et 2000. Cette phase est achevée et la mesure des métaux lourds est amenée à être développée sur un nombre de sites et de réseaux plus importants. Dans cette optique, ce rapport présente les travaux réalisés par l'EMD en 2001, mais reprend aussi une partie des travaux réalisés les années précédentes. Son but est de synthétiser les enseignements techniques issus, à ce jour, de l'opération de mesure des métaux.

Le rapport se divise en trois grands chapitres. Les deux premiers sont consacrés aux méthodes de prélèvement et d'analyse des métaux dans les particules atmosphériques. Ils présentent les méthodes actuellement préconisées. Le troisième chapitre précise les actions menées par l'EMD pour aider les réseaux à mesurer les métaux.

1 ECHANTILLONAGE

La surveillance des nouveaux polluants (métaux lourds, HAP) nécessite l'emploi de méthodes non automatisées : il est nécessaire de prélever les particules atmosphériques sur un filtre avant de les analyser en laboratoire. Trois questions se posent concernant le prélèvement : Quel préleveur utiliser ? Quelle durée de prélèvement choisir ? Quel média filtrant employer ?

Il n'existe pas une réponse unique à ces questions. Outre les critères scientifiques, nous avons intégré dans le choix de nos investigations un critère économique. Parmi les coûts engendrés par la mesure des métaux, il est possible de distinguer deux postes de dépenses :

- l'équipement des sites de mesure avec l'achat de préleveurs de particules. A titre indicatif, le prix d'achat d'un préleveur Partisol Plus est de l'ordre de 140 kF HT. D'autre part, l'installation de nouveaux préleveurs peut poser un problème d'implantation vis à vis de la place disponible dans les stations,
- l'analyse des métaux est réalisée en laboratoire. Elle nécessite un travail important pour la préparation des échantillons et leur analyse. Le prix d'une analyse pour les quatre métaux As, Cd, Ni et Pb est de l'ordre de 500 F HT.

Afin de réduire les coûts d'équipement et de fonctionnement, nous avons étudié, pendant l'année 2001, deux stratégies de prélèvement :

- le prélèvement sur sept jours des particules pour la mesure des métaux lourds permettrait de réduire par sept le nombre d'échantillons par rapport à un prélèvement journalier. Les coûts d'analyse seraient réduits d'autant,
- certaines stations de mesure des réseaux de surveillance de la qualité de l'air sont déjà équipées d'appareils de mesure automatique de la concentration massique des particules (systèmes TEOM). Il existe sur ces instruments un débit de dérivation qui n'est pas utilisé pour la mesure automatique. A l'aide d'un module additionnel ACCU, il est possible de collecter sur filtres la partie de l'échantillon aspiré dans la dérivation du système TEOM. Cette solution de prélèvement éviterait la multiplication des préleveurs dans les stations.

Les différentes parties de ce chapitre présentent à la fois ces travaux réalisés en 2001 et des considérations plus générales sur les problèmes liés au prélèvement.

1.1 Choix du préleveur

Les métaux doivent être analysés dans la fraction des particules de diamètre inférieur à 10 μm (PM10). Pour collecter uniquement cette fraction des particules, les préleveurs sont généralement munis d'une tête qui retient les particules les plus grosses. Pour assurer une homogénéité des mesures de la fraction PM10 des particules, une norme européenne (EN12341) spécifie les performances des instruments d'échantillonnage à utiliser. La méthode de référence européenne pour la mesure des métaux reprendra comme référence la norme EN12341 pour tout ce qui concerne le prélèvement. Il est donc conseillé d'utiliser les préleveurs de

références définis dans cette norme ou des préleveurs équivalents aux préleveurs de référence pour toute mesure réglementaire quantitative.

1.1.1 Débit d'échantillonnage

Selon le préleveur utilisé, le débit d'échantillonnage peut varier de un mètre cube par heure (Low Volume Sampler - LVS) à quelques dizaines de mètres cubes par heure (High Volume Sampler - HVS). Chaque type de préleveur a ses inconvénients et ses avantages.

Les HVS permettent de collecter des quantités de matière importantes sur des filtres de grand diamètre (150 mm, par exemple). L'utilisation de filtres de grand diamètre permet de découper plusieurs échantillons dans un seul filtre et de réaliser plusieurs analyses. Par contre, la découpe du filtre est une étape de préparation supplémentaire engendrant un risque de contamination. De plus, pour appliquer cette démarche, il faut prouver que le dépôt de particules est homogène sur le filtre. A cause des grands débits d'aspiration des HVS, la perte de charge au niveau du filtre est importante. Ce phénomène réduit la gamme de filtres utilisables avec les HVS. Il est préférable d'utiliser des filtres fibreux.

Les LVS utilisent des filtres dont le diamètre est de l'ordre de 47 mm. Les quantités de poussières prélevées pour un temps donné sont moins grandes qu'avec un HVS. Par contre, il est possible d'utiliser des filtres de type membrane (Téflon, esters de cellulose...). L'intégralité des particules est mise en solution, il n'y a pas de problème d'homogénéité, ni de découpe du filtre. La durée du prélèvement peut être étendue jusqu'à une semaine avec des filtres fibreux.

Le préleveur préconisé par l'Ecole des Mines de Douai est le modèle LVS Partisol Plus 2025 de marque Rupprecht et Pataschnick. Ce préleveur a été reconnu équivalent aux préleveurs de référence suivant la norme EN12341.

1.1.2 Module ACCU associé à l'analyseur TEOM

La mesure des métaux lourds nécessite un préleveur de particules. Jusqu'à présent, les préleveurs utilisés sont des préleveurs spécifiques. Leur mise en place dans les stations de surveillance pose des problèmes de coûts (prix du préleveur) et de faisabilité (place disponible dans les stations). Or certains analyseurs (analyseurs de gaz, analyseurs automatiques de particules de type TEOM) sont déjà installés dans les stations de surveillance et ont la capacité de collecter des particules. Comme ces systèmes ne sont pas des préleveurs de référence et n'ont pas été désignés comme des systèmes équivalents à des préleveurs de référence (norme EN 12341), il est nécessaire de contrôler leur efficacité. Ces préleveurs, si leurs résultats sont jugés satisfaisants, peuvent être utilisés pour réaliser des mesures indicatives sur des sites dont les teneurs en métaux sont faibles par rapport à la valeur limite. Sur des sites présentant des moyennes de concentration annuelles proches ou supérieures aux valeurs limites, il reste préférable d'employer un préleveur reconnu selon la norme EN12341.

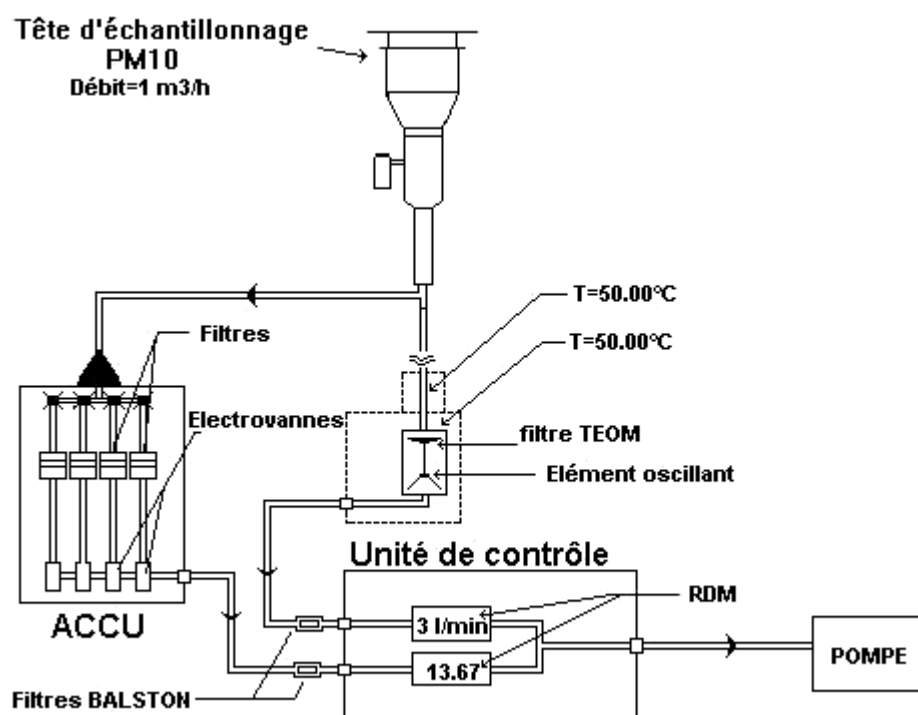
Afin de répondre à la question de la faisabilité du prélèvement de particules à l'aide d'un analyseur TEOM dans le cadre de la mesure des métaux, nous avons entrepris une comparaison entre un préleveur équivalent à un préleveur de référence (Partisol Plus modèle 2025) et un module appelé ACCU, qui, associé à un analyseur

automatique TEOM, permet le prélèvement des particules atmosphériques sur filtres. Les tests ont été réalisés sur la mesure de la masse de particules PM10 prélevées aussi bien que sur la mesure des métaux As, Cd, Ni et Pb.

1.1.2.1 Description du système ACCU

L'analyseur TEOM est un système permettant de mesurer la concentration massique en particules à l'aide d'une microbalance oscillante. Il est constitué d'une tête permettant le prélèvement des fractions particulaires PM10 ou PM2.5, d'une unité contenant l'élément oscillant de la microbalance et d'une unité de contrôle des débits. Le débit nominal de la tête de prélèvement est de 16,7 L/mn, alors que le débit de fonctionnement de la microbalance est de 3 L/mn. Une dérivation reliant la partie avale de la tête de prélèvement et l'unité de contrôle des débits permet de gérer ces différences de débits.

Sur cette dérivation, il est possible de brancher un module complémentaire appelé ACCU. L'ACCU est un boîtier possédant huit voies de prélèvement et une voie de dérivation. Les voies de prélèvement sont équipées de portes-filtres et sont commandées par des électrovannes, ce qui rend possible la programmation de huit prélèvements.



Graphique 1 : Principe de fonctionnement de l'ACCU.

La principale faiblesse du système ACCU est la complexité de son schéma fluide. La présence de coudes est susceptible d'engendrer le dépôt d'une partie des particules prélevées sur les parois des tubes d'adduction de l'échantillon. Afin de réduire les dépôts de particules, quelques précautions ont été prises lors de l'installation du système ACCU. Le système a été placé le plus à l'aplomb possible de la tête de prélèvement. Une attention particulière a été portée à relier ces éléments par un

tuyau inerte et sans coude. Les tuyaux installés à l'intérieur de l'ACCU ont été remplacés de façon à être les plus inertes possibles (partie interne téflonnée).

Néanmoins, il reste, dans notre installation, deux endroits du circuit fluide susceptibles de perturber le prélèvement des particules : le coude formé par la dérivation sous la tête de prélèvement et le distributeur à l'entrée du module ACCU (pièce qui permet l'orientation du flux d'air vers les différents canaux de prélèvement).

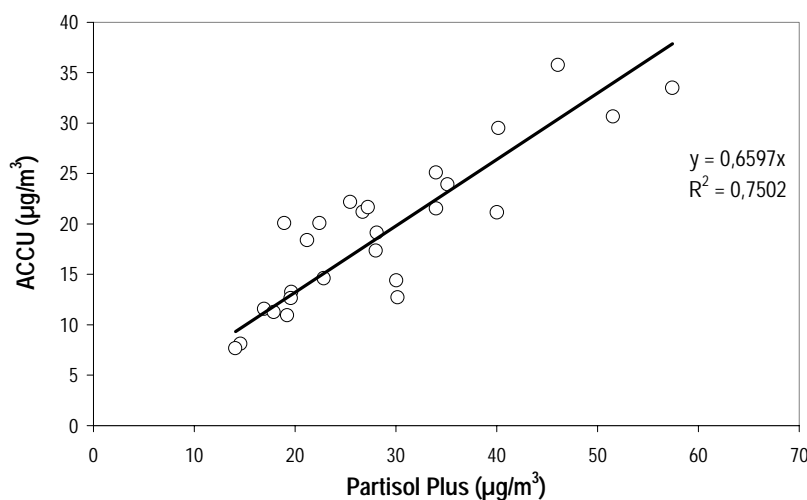
Afin de savoir si les différences constatées entre l'ACCU et le Partisol Plus étaient dues au système ACCU en lui-même, ou si le coude de dérivation sous la tête du TEOM contribuait aussi à cette différence, nous avons réalisé quelques tests en remplaçant le système ACCU par un simple porte-filtre de type Filter-Pack.

1.1.2.2 Mesure de la concentration massique journalière

Les efficacités de prélèvement par ACCU et par le Filter-Pack, installé sur la dérivation du TEOM, ont été contrôlées par rapport à un préleveur Partisol Plus. Les deux préleveurs ont été placés en parallèle et ont été utilisés pour des prélèvements journaliers sur des filtres Téflon de type Zéfluor (marque : Gelman).

1.1.2.2.1 ACCU / Partisol Plus

Deux séries de 26 journées de mesure ont été réalisées. Le résultat de ces mesures est illustré sur le graphique 2 où les concentrations PM10 mesurées à l'aide de l'ACCU sont représentées en fonction de celles mesurées à l'aide du Partisol Plus.

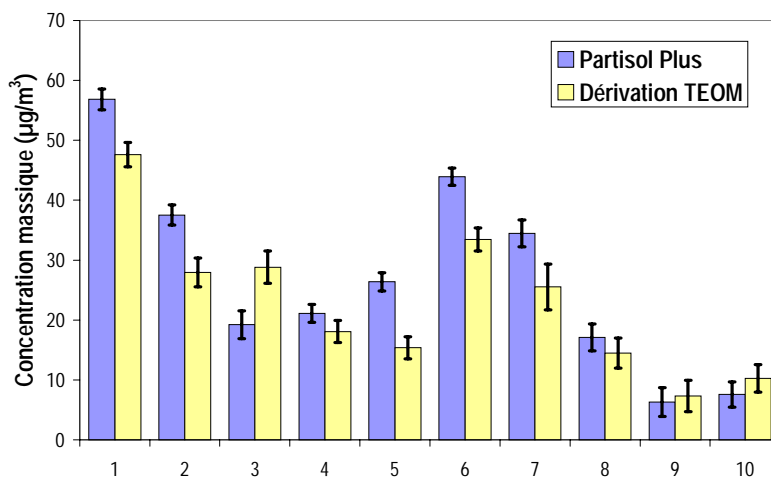


Graphique 2 : Concentrations massiques journalières en PM10 mesurées à l'aide du Partisol Plus et de l'ACCU

Il existe une relation linéaire marquée entre les deux séries de mesure. Par contre, les quantités de particules collectées par le système ACCU sont nettement inférieures à celles collectées par le système Partisol Plus. La pente de la régression linéaire forcée à zéro montre que le rapport moyen entre les masses de particules collectées à l'aide de l'ACCU et du Partisol Plus est 0,66.

1.1.2.2.2 Filter Pack / Partisol Plus

Deux séries de dix mesures ont été réalisées. Elles sont illustrées sur le graphique 3. Sur ce graphique, les moustaches représentent les incertitudes dues à la pesée des filtres.



Graphique 3 : Comparaison des concentrations massiques journalières en PM10 prélevées par un Partisol Plus et par un Filter-Pack sur la dérivation du TEOM

Mis à part sur le troisième prélèvement, la concentration massique mesurée à l'aide du Partisol Plus est systématiquement supérieure ou égale à celle mesurée à l'aide du Filter-Pack. Il est intéressant de noter que pour les faibles valeurs de concentration, les résultats obtenus par les deux préleveurs sont équivalents (les domaines d'incertitude se recouvrent).

Comme le nombre de données disponibles est faible, nous n'avons pas tracé de régression linéaire. Par contre, nous avons calculé le rapport médian des concentrations massiques du Filter-Pack et de celles du Partisol Plus. Il est égal à 0,84.

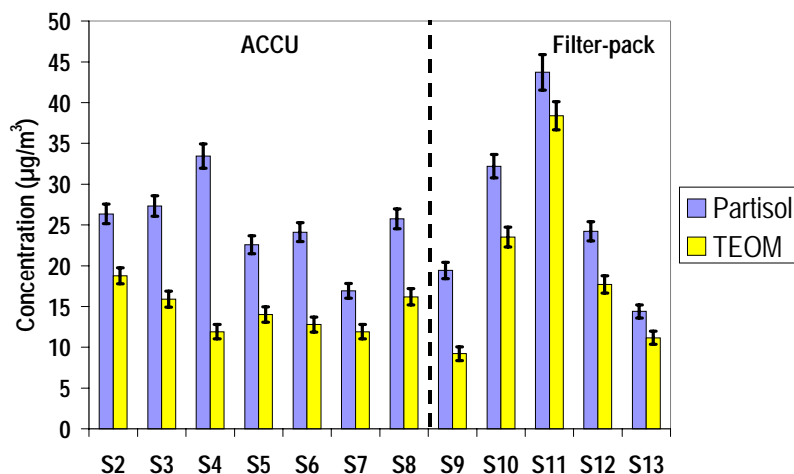
Les concentrations massiques en PM10 mesurées à l'aide du flux d'air circulant dans la dérivation du système TEOM sont systématiquement plus faibles que celles mesurées à l'aide du préleveur Partisol Plus. Ce phénomène indique un artefact de prélèvement qui est peut-être lié au système de séparation des débits (débit microbalance / débit de dérivation) situé sous la tête du TEOM. D'autre part, les écarts entre TEOM et Partisol Plus semblent plus importants avec un système ACCU qu'avec un Filter-Pack. Il est probable que le système ACCU amplifie l'artefact induit par le système de dérivation du TEOM.

1.1.2.3 Mesure hebdomadaire des concentrations en métaux

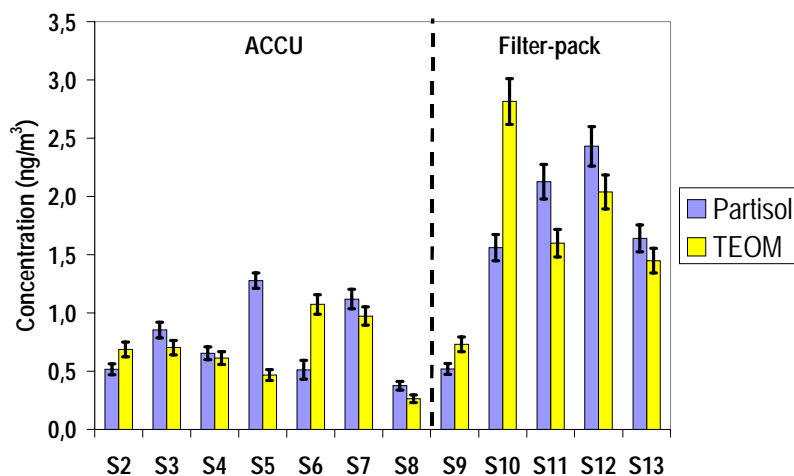
Nous avons comparé les résultats des concentrations en métaux mesurées à partir d'échantillons prélevés à l'aide de la dérivation du TEOM et à l'aide du système Partisol Plus. Les prélèvements ont été réalisés sur des filtres en fibre de quartz avec des prélèvements hebdomadaires. Les prélèvements sur la dérivation du TEOM ont été effectués à l'aide du module ACCU pour les huit premiers échantillons et à l'aide d'un porte-filtre de type Filter-Pack pour les cinq derniers échantillons.

Les résultats des concentrations en masse, en arsenic, en cadmium, en nickel et en plomb sont présentés sur les graphiques 4 à 8. Les concentrations massiques en

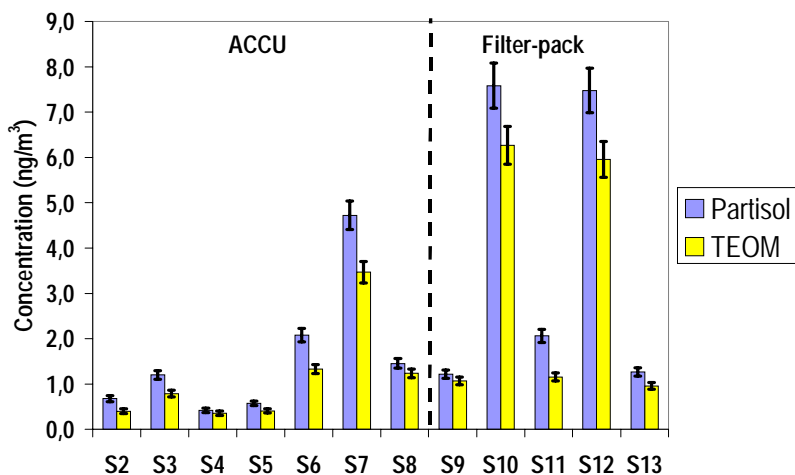
PM10 sont indiquées pour information. Elles sont biaisées par le fait que le filtre en fibre de quartz a, généralement, été détérioré lors de son positionnement dans les porte-filtres de l'ACCU et du Filter-Pack. Cette dégradation se traduit par une perte de masse du filtre qui peut induire une sous-estimation de la masse des particules prélevées.



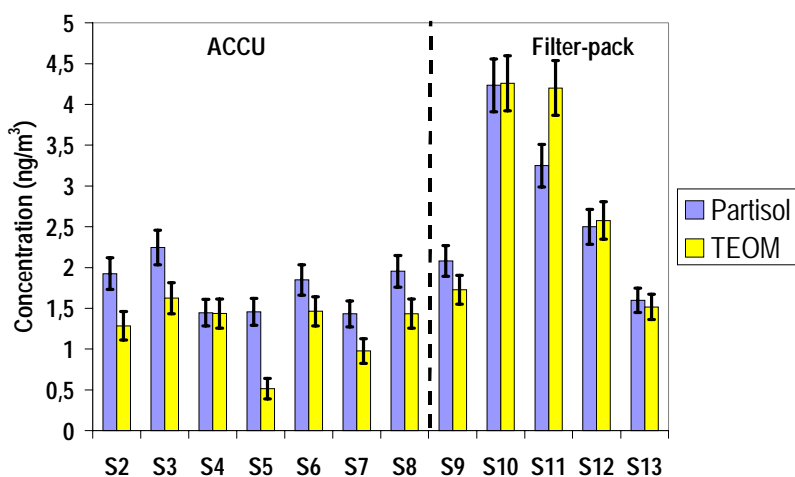
Graphique 4 : Comparaison système Partisol Plus / système ACCU - Masse



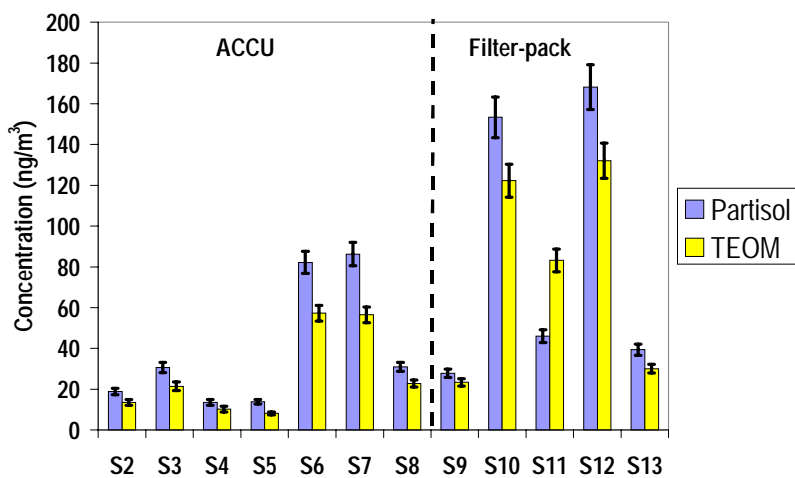
Graphique 5 : Comparaison système Partisol Plus / système ACCU - As



Graphique 6 : Comparaison système Partisol Plus / système ACCU - Cd



Graphique 7 : Comparaison système Partisol Plus / système ACCU - Ni

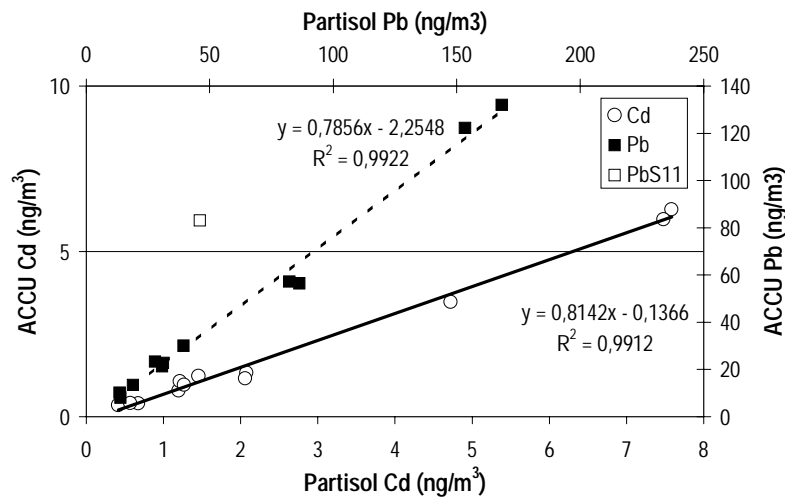


Graphique 8 : Comparaison système Partisol Plus / système ACCU - Pb

Les concentrations métalliques mesurées avec la dérivation du TEOM sont généralement plus faibles que celle mesurées avec le Partisol Plus. Cela traduit probablement le fait que les quantités de particules collectées sont plus faibles.

Certaines concentrations mesurées avec la dérivation du TEOM sont plus élevées que celles mesurées avec le Partisol Plus (As pour les semaines S2, S6, S9 et S10 ; Ni pour la semaine S11 ; Pb pour la semaine S11). Nous n'avons pas identifié l'origine de ces phénomènes.

Le rapport des concentrations TEOM / Partisol Plus présente un comportement différent suivant l'élément considéré. Il est intéressant de noter que ce rapport est très constant pour le cadmium et pour le plomb (sauf pour le plomb, semaine S11). Cette constance du rapport est illustrée sur le graphique 9 par les régressions obtenues pour ces deux éléments. Le rapport est à peu près égal à 0,8 pour les deux éléments, il n'a pas été modifié par l'utilisation du Filter-Pack à la place de l'ACCU. La principale source de plomb et de cadmium de la région est une usine de production de métaux non ferreux. Ces deux éléments sont probablement présents dans les mêmes particules, ce qui explique leurs comportements similaires sur notre site de prélèvement.



Graphique 9 : Comparaison système Partisol Plus / système ACCU - Cd et Pb

Le rapport des concentrations TEOM / Partisol Plus présente beaucoup plus de variations pour As et Ni. Par contre, il est, en moyenne, plus élevé que pour Cd et Pb. Le rapport des concentrations moyennes TEOM / Partisol Plus pour les douze semaines de prélèvement est résumé dans le tableau 1.

Tableau 1 : Rapport des concentrations moyennes TEOM / Partisol Plus

Masse	As	Cd	Ni	Pb
0,65	0,99	0,76	0,89	0,82

L'utilisation du système ACCU / TEOM pour la collecte des particules en vue de l'analyse des métaux pose des problèmes. Par rapport à un préleveur de référence, ce système collecte une quantité plus faible de particules. Ce phénomène est probablement induit en grande partie par le coude de dérivation situé sous la tête de prélèvement du TEOM. Les concentrations en métaux mesurées à l'aide du système ACCU sont plus faibles que celles mesurées à l'aide du préleveur de référence. Ceci

résulte probablement d'une quantité de particules prélevées plus faible. Il n'a pas été possible d'établir que le biais dans la mesure des métaux est systématique. Il dépend probablement de la répartition granulométrique des métaux dans les particules. Par conséquent, le biais est susceptible de changer, non seulement, d'un métal à l'autre, mais aussi d'un site de mesure à l'autre.

1.2 Durée du prélèvement

La méthode de référence de mesure des métaux lourds prévoit l'estimation d'une concentration moyenne annuelle sur la base de prélèvements quotidiens. Elle implique donc 365 échantillons à analyser par an. Or, l'estimation d'une moyenne annuelle pourrait tout aussi bien être envisagée sur la base de prélèvements hebdomadaires qui permettraient de réduire par sept les coûts liés aux analyses en laboratoire. Pour appliquer cette solution, il est cependant souhaitable de comparer les résultats engendrés par les deux méthodes.

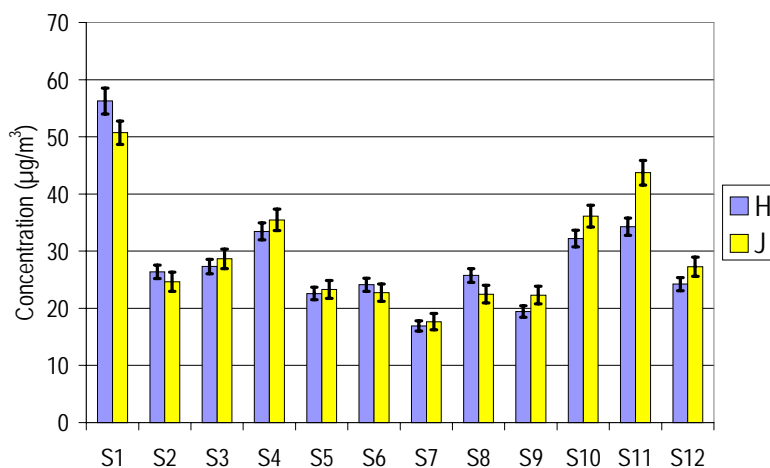
Nous avons réalisé une campagne de mesure qui est destinée à comparer l'impact de la durée de prélèvement sur la mesure d'une concentration en métaux. Deux préleveurs Partisol Plus modèle 2025 ont été placés en parallèle sur la plate-forme de référence de mesure des particules à Douai. Deux types de prélèvements sont réalisés :

- un prélèvement journalier sur filtres en Téflon,
- un prélèvement hebdomadaire sur filtres en fibre de quartz.

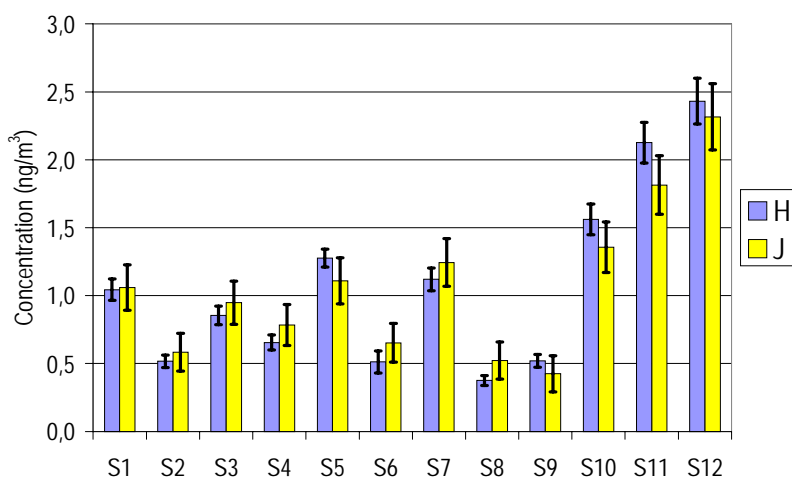
Les filtres en Téflon permettent d'obtenir des blancs contenant de faibles teneurs en métaux. Les filtres en fibre de quartz sont utilisés pour les prélèvements hebdomadaires afin d'éviter les problèmes de colmatage. Vous trouverez des informations plus détaillées sur les critères de choix de filtre dans le paragraphe 1.3.

Les prélèvements ont été réalisés pendant 12 semaines. Les concentrations en As sont disponibles pour toute cette période. Des problèmes techniques survenus sur le spectromètre utilisé pour l'analyse de Cd, Ni et Pb, nous ont conduit à invalider les analyses de 5 semaines (de S8 à S12) de prélèvement.

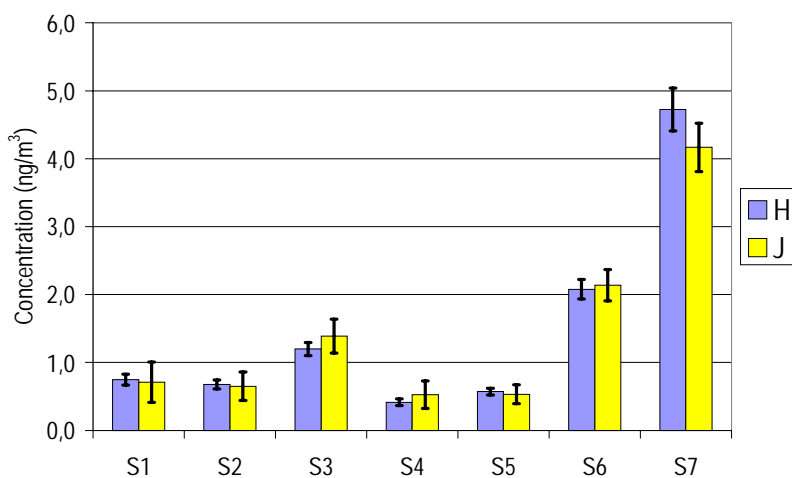
Les concentrations hebdomadaires en masse et en métaux sont présentées sur les graphiques 10 à 14. Les concentrations hebdomadaires calculées à partir des prélèvements journaliers sont représentées par les séries J, celles calculées à partir des prélèvements hebdomadaires par les séries H. Les moustaches représentent l'incertitude estimée sur les mesures réalisées. Cette incertitude regroupe les incertitudes sur le volume d'air prélevé et sur l'analyse chimique ou la pesée. Les plus grandes incertitudes sont introduites par l'analyse chimique, particulièrement pour les teneurs proches des limites de détection.



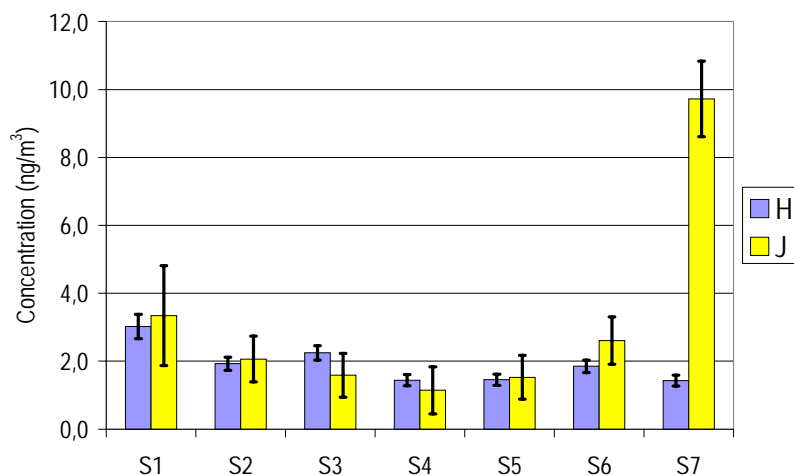
Graphique 10 : Concentrations hebdomadaires massiques PM 10 calculées sur la base de prélèvements hebdomadaires (H) et journaliers (J)



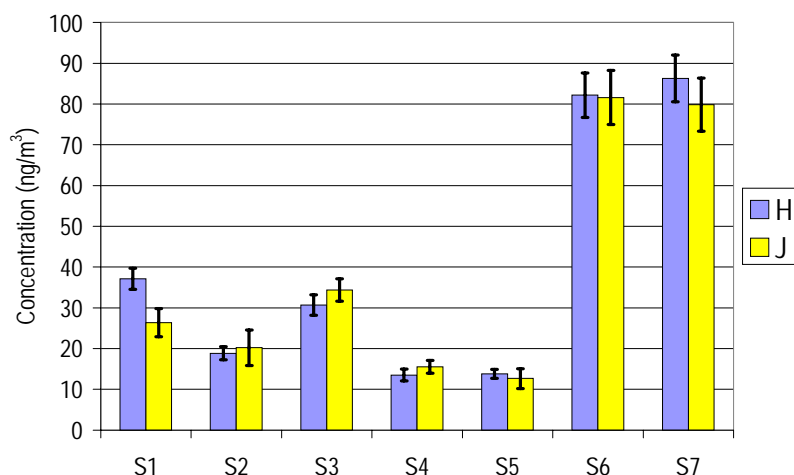
Graphique 11 : Concentrations hebdomadaires en As calculées sur la base de prélèvements hebdomadaires (H) et journaliers (J)



Graphique 12 : Concentrations hebdomadaires en Cd calculées sur la base de prélèvements hebdomadaires (H) et journaliers (J)



Graphique 13 : Concentrations hebdomadaires en Ni calculées sur la base de prélèvements hebdomadaires (H) et journaliers (J)



Graphique 14 : Concentrations hebdomadaires en Pb calculées sur la base de prélèvements hebdomadaires (H) et journaliers (J)

Compte tenu des incertitudes, les résultats de la comparaison entre un prélèvement hebdomadaire et sept prélèvements journaliers sont très satisfaisants : généralement, les intervalles d'incertitude des mesures journalières et des mesures hebdomadaires se recouvrent. Quelques écarts ont été constatés :

- les concentrations moyennes en plomb calculées à l'aide du prélèvement hebdomadaire et des prélèvements journaliers sont très différentes pour la semaine S1. Il est probable que cet écart soit dû à un problème analytique. Nous avons constaté une forte dérive du spectromètre (de l'ordre de 30 %) lors de l'analyse des échantillons journaliers,
- une forte valeur de concentration en Ni est observée pour la série des filtres journaliers de la semaine S7. Cette valeur s'explique par la contamination d'un des filtres de cette série. En calculant la concentration moyenne de cette série sans tenir compte du filtre incriminé, nous aboutissons à une valeur de 1,9 ng/m³.

- quelques intervalles d'incertitudes ne se recouvrent pas pour les mesures en masse. Nous n'avons pas d'explication à cela. Peut-être avons-nous sous-estimé l'incertitude induite par la pesée.

Les concentrations moyennes pour l'ensemble de la période de mesure ont été calculées à partir des prélèvements journaliers et des prélèvements hebdomadaires. Elles sont réunies dans le tableau 2.

Tableau 2 : Concentrations moyennes estimées à l'aide des prélèvements journaliers et hebdomadaires pour la période de mesure

	Masse ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	As (ng/m^3)	Cd (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)
Moyenne H	28,57	1,08	1,49	1,99	40,35
Moyenne J	29,59	1,07	1,44	2,05	38,66

Les moyennes ont été calculées pour les semaines S1 à S12 pour la masse et As, S1 à S7 pour Cd et Pb, S1 à S6 pour Ni

La comparaison entre un prélèvement journalier et un prélèvement hebdomadaire pour la mesure des métaux lourds montrent que les résultats sont similaires pour les deux stratégies, aussi bien pour l'estimation de la concentration hebdomadaire, que pour l'estimation d'une moyenne sur une période plus longue. Il semble donc envisageable de réaliser la surveillance des métaux sur la base de prélèvements hebdomadaires.

1.3 Choix des filtres

Le choix des filtres utilisés pour le prélèvement est primordial. Deux phénomènes peuvent résulter d'un mauvais choix : le colmatage du filtre lors du prélèvement et la contamination de l'échantillon par des teneurs en métaux issues du filtre. Pour sélectionner un filtre, nous utilisons trois critères : l'efficacité de collecte, la résistance au colmatage et les qualités chimiques.

1.3.1 Efficacité de collecte

La norme EN12341 qui s'applique dans le cadre du prélèvement de la fraction PM10 des particules atmosphériques impose l'utilisation de filtres dont l'efficacité de collecte est supérieure ou égale à 99,5 % pour les particules d'un diamètre de 0,3 μm . Aucun test n'est spécifié pour contrôler cette caractéristique du filtre. Il est conseillé de demander ce renseignement au fabricant du filtre.

1.3.2 Résistance au colmatage

Les filtres suivant leur type induisent une perte de charge plus ou moins grande durant le prélèvement. La conséquence d'une perte de charge importante est un colmatage rapide du filtre. Des tests ont été réalisés à l'Ecole des Mines et sont présentés en détail dans le rapport d'activité 1999. Pour mémoire, le tableau 3 présente la durée moyenne de prélèvement avant colmatage de différents types de filtre.

Tableau 3 : Durée de prélèvement avant colmatage pour différents types de filtres

Type de filtre	Nombre de tests	Constatation
Polycarbonate 0,8 µm Millipore	2	Colmatage entre 14h et 1,5 jours
Nitrate de cellulose 0,8 µm Sartorius	2	Colmatage entre 1,5 et 6,5 jours
Acétate de cellulose 0,8 µm Sartorius	2	Colmatage entre 15h et 2 jours
Téflon 2 µm Gelman Zefluor	25	Colmatage entre 1 et 4,5 jours
Fibres de quartz Whatman QMA	2	Pas de colmatage observé sur sept jours
Fibres de verre Whatman GF/C	2	Pas de colmatage observé sur sept jours
Fibres de verre téflonnée Pallflex	2	Pas de colmatage observé sur sept jours

Suite à ces tests, nous avons conclu que :

- les filtres en polycarbonates étaient difficilement utilisables,
- les filtres en esters de cellulose et en Téflon pouvaient être utilisés pour des prélèvements courts de type journalier,
- les filtres en fibre pouvaient être utilisés pour des prélèvements longs de type hebdomadaire.

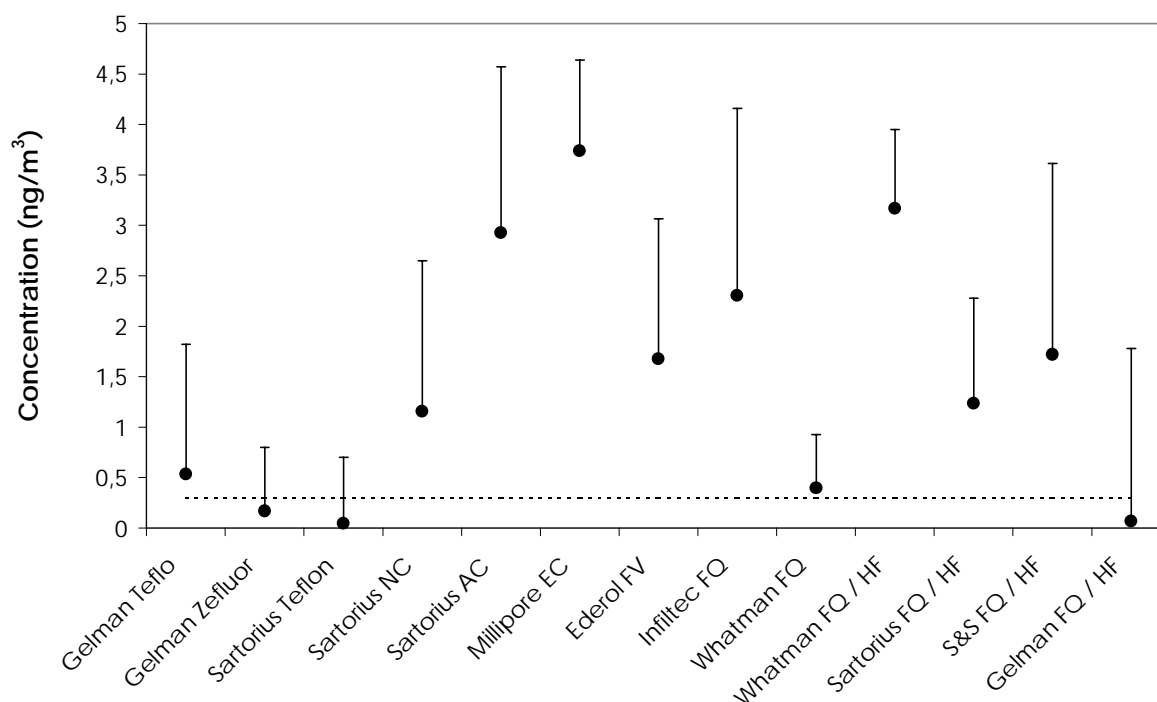
1.3.3 Qualités chimiques

Les qualités chimiques des filtres conditionnent les quantités minimales de métaux qui pourront être mesurées dans les particules. Le calcul de ces quantités minimales ou limites de détection prend en compte les variations des teneurs en métaux mesurées dans les filtres vierges. Plus ces variations sont importantes, plus les limites de détection seront élevées. Une étude sur les qualités chimiques de différents types de filtres est présentée dans notre rapport d'activité 2000. Les filtres étudiés et leur désignation sont réunies dans le tableau 4. Pour mémoire, le graphique 15 montre les résultats obtenus pour le nickel.

Pour chaque type de filtre, sept filtres vierges ont été analysés. Sur le graphique, le point représente la moyenne des concentrations obtenues, la moustache, l'écart-type multiplié par un facteur trois qui est une estimation de la limite de détection. Les concentrations sont exprimées en ng/m³ sur la base d'un prélèvement de 24h sur filtres de 47 mm de diamètre. Le trait en pointillés représente la limite de détection de la technique analytique utilisée. Les filtres sans mention particulière ont été préparés avec une extraction ou une mise en solution à l'eau régale ; les filtres avec la mention HF ont été mis en solution par un mélange acide nitrique, acide fluorhydrique.

Tableau 4 : Filtres étudiés pour leurs qualités chimiques

_filtre	Désignation
Téflon - Zefluor - Gelman	Gelman Zefluor
Téflon - Teflo - Gelman	Gelman Teflo
Téflon - Sartorius	Sartorius Téflon
Acétate de Cellulose - Sartorius	Sartorius AC
Nitrate de Cellulose - Sartorius	Sartorius NC
Ester de Cellulose - Millipore	Millipore EC
Fibre de Verre - Ederol	Ederol FV
Fibre de Quartz - Infiltec	Infiltec FQ
Fibre de Quartz - QMA - Whatman	Whatman FQ
Fibre de Quartz - Sartorius	Sartorius FQ
Fibre de Quartz - Schleicher & Schuell	S & S FQ
Fibre de Quartz - QAT UP - Gelman	Gelman FQ

**Graphique 15 : Qualité chimique de différents filtres pour Ni**

Les conclusions de cette étude ont été que :

- suivant le type de filtres, il existe de grandes différences sur les concentrations et la variabilité des concentrations en métaux. Sur certains filtres, comme les filtres en fibres de quartz, la préparation du filtre (avec ou

sans HF) influence beaucoup la quantité de métaux recueillie dans la solution-échantillon après extraction,

- plus les quantités de métaux induites dans la solution-échantillon après extraction sont faibles, meilleur est le filtre pour la mesure des métaux. Il serait imaginable d'utiliser un filtre induisant de fortes concentrations en métaux, mais avec une faible variabilité de ces concentrations. Comme la variabilité a été testée sur un nombre réduit de filtres, le risque de ce choix est de constater à terme une variation des teneurs sur des séries de filtres plus importantes,
- les filtres en Téflon induisent les teneurs en métaux les plus basses dans les solutions-échantillon. Les filtres en fibres de verre et en fibre de verre téflonnée, qui ne sont pas représentés sur le graphique, induisent des teneurs très élevées et sont inutilisables pour la mesure des métaux.

En croisant les différents critères de sélection, nous proposons deux types de filtres suivant la stratégie de prélèvement :

- pour les prélèvements journaliers, nous proposons l'utilisation de filtres en Téflon (marque Gelman, modèle Zefluor) qui présentent de très bonnes qualités chimiques et permettent d'obtenir des blancs avec de faibles teneurs en métaux. Ils résistent au colmatage sur cette durée de prélèvement.
- pour les prélèvements hebdomadaires, nous conseillons l'utilisation de filtres en fibre de quartz (marque Whatman, modèle QMA) qui permettent une collecte des particules sur sept jours sans colmatage. Les traces en métaux extraites de ces filtres sont suffisamment faibles pour permettre une analyse de qualité avec les quantités importantes de particules collectées en sept jours.

2 ANALYSE EN LABORATOIRE

Cette partie présente brièvement les points clefs qui sont à considérer lors du choix d'un laboratoire d'analyse. Quelle technique d'analyse est-il préférable d'utiliser ? Quel type de mise en solution adopter ?

2.1 Choix d'une technique d'analyse

Il existe deux grandes familles de techniques analytiques permettant l'analyse des métaux dans les aérosols :

- les techniques d'analyse de l'échantillon sous forme solide. Parmi celles-ci, les plus accessibles sont la Spectrométrie de Fluorescence X (XRF) et la spectrométrie d'Emission X Induite par Protons (PIXE),
- les techniques d'analyse de l'échantillon sous forme liquide. Les plus couramment utilisées sont la Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique (SAAE), la Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma (ICP-AES), la Spectrométrie de Masse Induite par Couplage Plasma (ICP-MS) et la Spectrométrie de Fluorescence Atomique (AFS).

Le gros avantage des techniques XRF et PIXE tient dans l'analyse de l'échantillon directement sous sa forme solide. Elles permettent d'éviter une étape de mise en solution qui est longue, coûteuse et risque de dénaturer l'échantillon (contaminations, pertes...). Par contre, les limites de détection de ces méthodes sont élevées par rapport aux quantités de métaux à mesurer.

Afin de valider la faisabilité d'une mesure des métaux par XRF, une campagne entre cette technique et les techniques d'analyse de l'échantillon sous forme liquide a été réalisée. Ces essais ont été effectués avec des prélèvements journaliers. Les résultats sont présentés en détail dans notre rapport d'activité 2000. Ils n'ont pas été très concluants pour les métaux As et Cd. Pour les métaux Ni et Pb, la cohérence entre les résultats des techniques était meilleure. Nous attribuons les difficultés rencontrées à des limites de détection trop élevées pour la XRF. Le tableau 5 résume les limites de détection de la XRF et les compare aux concentrations moyennes rencontrées lors des essais et aux valeurs limites fixées dans le projet de directive.

Tableau 5 : Comparaison des limites de détection de la XRF avec les concentrations ambiantes et les valeurs limites européennes (ng/m³)

	As	Cd	Ni	Pb
LD	25	9	3,3	8
Concentrations moyennes	1 <	1 <	7	27
Valeurs Limites	6	5	20	500

Actuellement, les techniques d'analyse des échantillons sous forme liquide semblent les plus performantes et les mieux adaptées à l'analyse des métaux As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques. Nous préconisons leur utilisation.

Nous continuons toutefois à surveiller l'évolution des performances de techniques permettant l'analyse des échantillons sous forme solide. Différentes solutions sont envisagées : l'analyse d'échantillons hebdomadaires par XRF et l'analyse d'échantillons par PIXE. Ces solutions nécessitent quelques adaptations techniques, à travers notamment le choix et la validation du support de collecte. Elles seront explorées dans le courant de l'année 2002.

2.2 Mise en solution de l'échantillon

Un des enjeux de la phase pilote était d'évaluer différentes méthodes de mesure des métaux lourds dans les aérosols. En ce qui concerne les méthodes par voie chimique humide, la mise en solution des particules est une étape déterminante sur le résultat des analyses. Durant la phase pilote, différents types de mise en solution ont été utilisés :

- attaque à l'eau régale sur plaque chauffante,
- attaque à l'eau régale par micro-ondes en milieu ouvert ou fermé,
- attaque totale sur plaque chauffante avec utilisation d'acide fluorhydrique.

Une campagne de comparaison, sur des échantillons réels, a eu lieu entre les laboratoires utilisant ces différentes méthodes. Aucune différence notable d'efficacité n'a été constatée. Ces résultats sont consignés dans le rapport d'activité 2000. Suite à cette campagne et à des tests réalisés au niveau européen, il a été décidé d'abandonner l'utilisation d'acide fluorhydrique. Cette décision a été motivée par des contraintes fortes d'emploi et par un effet négligeable de cet acide sur la mise en solution de As, Cd, Ni et Pb dans les PM10.

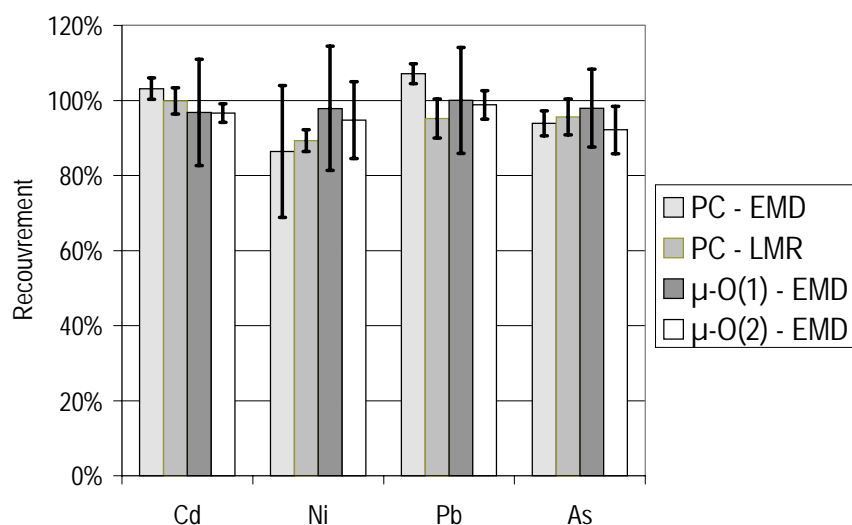
Afin de compléter cette étude comparative des méthodes de mise en solution, nous avons confronté l'efficacité de la méthode la plus utilisée lors de la phase pilote (eau régale) et celle de la méthode de référence européenne en cours d'élaboration (acide nitrique / eau oxygénée).

La comparaison a été réalisée sur le matériau de référence NIST SRM 1648. Ce matériau est conditionné sous forme d'un flacon contenant 2 g de poussières. Pour ces tests, une prise d'essai de l'ordre de 1 mg a été déposée sur un filtre en Téflon avant d'être minéralisée.

Deux méthodes de mises en solution ont été réalisées par deux laboratoires :

- une attaque à l'eau régale sur plaque chauffante pendant deux heures réalisée par l'EMD,
- une attaque à l'eau régale sur plaque chauffante pendant deux heures réalisée par le Laboratoire Municipal et Régional de Rouen (LMR),
- une attaque par micro-ondes (milieu fermé) pendant 30 mn, avec un mélange acide nitrique / eau oxygénée, réalisée par l'EMD. Deux essais sont présentés pour cette méthode : μ -O(1) et μ -O(2).

Pour chaque méthode et chaque laboratoire, sept prises d'essai ont été réalisées. Les résultats sont résumés sur le graphique 16. Ils sont exprimés en recouvrement, qui est le rapport de la concentration mesurée sur la concentration théorique fournie par le certificat NIST. Les bâtonnets représentent la moyenne du recouvrement sur les sept prises d'essai, les moustaches, l'écart-type sur les sept mesures.



Graphique 16 : Comparaison des méthodes de minéralisation sur plaque chauffante (PC) et par micro-ondes (μ -O)

Les résultats des deux laboratoires et des deux méthodes sont très satisfaisants et assez comparables. La seule différence observable est peut-être un recouvrement légèrement plus faible en Ni pour la méthode par plaque chauffante. Cependant, comme nous sommes sortis du domaine d'application du matériau de référence (nous avons réalisé des prises d'essai de l'ordre du mg, au lieu des 100 mg préconisés par NIST), il est difficile de conclure si cette différence de recouvrement est significative ou non.

On peut aussi noter des écarts-types importants sur les mesures réalisées par minéralisation micro-ondes lors d'un premier essai μ -O(1). Ces écarts-types sont probablement dus à une imprécision résultant d'une mauvaise utilisation de la

balance lors de la pesée de la prise d'essai (pesée à 0,1 mg près au lieu de 0,01mg). La minéralisation de particules par micro-ondes a été répétée (essai μ -O(2)) et n'a pas confirmé ces écarts-types importants.

En conclusion, les méthodes de minéralisation à l'eau régale sur plaque chauffante et avec un mélange acide nitrique / eau oxygénée par micro-ondes donnent des résultats satisfaisants et comparables sur le matériau certifié de référence NIST SRM 1648. Nous préconisons l'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes pour la préparation de l'échantillon. Lorsque le matériel est disponible, il est conseillé d'utiliser la méthode par micro-ondes en milieu fermé qui assure une bonne efficacité de mise en solution et minimise le risque de contamination. D'autre part, cette méthode étant celle retenue comme méthode de référence dans le projet de norme européen, les laboratoires d'analyses retenus seront probablement encouragés à l'appliquer.

2.3 Analyse de l'échantillon sous forme liquide

Les techniques les plus couramment utilisées pour l'analyse des métaux dans l'atmosphère sont, de la moins sensible à la plus sensible, la Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma (ICP-AES), la Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique (SAAE), la Spectrométrie de Fluorescence Atomique (AFS) et la Spectrométrie de Masse Induite par Couplage Plasma (ICP-MS).

L'ICP-AES utilisée avec un nébuliseur de type pneumatique ne présente pas des limites de détection assez basses pour analyser les métaux dans des prélèvements journaliers. Il est possible d'obtenir des performances qui se rapprochent de celles de la SAAE en utilisant un nébuliseur ultrasonique.

L'ICP-AES et la SAAE ne sont pas assez sensibles pour la mesure de As dans les échantillons journaliers. Deux possibilités sont envisageables : coupler ces techniques à des systèmes de génération d'hydruure ou réaliser les analyses de As par AFS. Cette dernière technique, par contre, ne permet pas l'analyse de Cd, Ni et Pb.

L'ICP-MS permet d'analyser les quatre métaux d'intérêt. Quelques difficultés peuvent cependant être rencontrées pour l'analyse de As si la minéralisation a été réalisée avec de l'eau régale. La présence de chlore dans la matrice provoque une interférence sur cet élément.

Les limites de détection à atteindre pour une bonne surveillance du respect de la réglementation sont au moins un dixième des valeurs limites, c'est-à-dire, 0,5 ng/m³ pour Cd, 0,6 ng/m³ pour As, 2 ng/m³ pour Ni et 50 ng/m³ pour Pb. Pour un suivi de l'évolution des concentrations dans un environnement de type urbain de fond, des limites de détection plus basses peuvent s'avérer nécessaires.

3 SOUTIEN AUX ASQAA

Afin d'aider les réseaux de surveillance de la qualité de l'air à mettre en place la mesure des métaux lourds et d'assurer l'homogénéité des mesures sur l'ensemble du territoire français, l'EMD a entrepris trois actions : le contrôle et la distribution de filtres vierges, une assistance aux réseaux dans le choix des laboratoires d'analyse et l'élaboration de filtres équivalents en vue de campagnes de comparaison des laboratoires.

3.1 Filtres vierges

L'utilisation de filtres en fibre de quartz est préconisée pour la réalisation de prélèvements hebdomadaires. La faible perte de charge, qu'ils engendrent lors du prélèvement, limite les risques de colmatage. Par contre, ces filtres présentent l'inconvénient de contenir certaines traces métalliques (notamment en Ni). Afin de garantir la qualité des filtres utilisés dans les différents réseaux français, le groupe de travail national sur la mesure des métaux a décidé de réaliser un achat groupé de ce type de filtres. Cette action est réalisée par l'EMD.

Pour l'année 2001, 1000 filtres de marque Whatman (modèle QMA - n° de série A550431) et 375 filtres de marque Pallflex - Gelman (modèle 2500 QAT-UP - n° de série 53692) ont été achetés et contrôlés.

Chaque type de filtres a été contrôlé suite à deux procédures d'extraction :

- ① extraction à l'aide d'un mélange eau régale (acide chlorhydrique + acide nitrique) en milieu ouvert sur plaque chauffante pendant 2h,
- ② extraction à l'aide d'un mélange acide nitrique / eau oxygénée en bombes micro-ondes (sous pression) pendant 30 mn.

3.1.1 Filtres Whatman

Les tableaux 6 à 8 présentent les résultats d'analyses de l'Ecole des Mines (EMD) et du Laboratoire Municipal et Régional de Rouen (LMR) pour les filtres Whatman. Les techniques analytiques utilisées par ces laboratoires sont présentées en annexe 1. Les résultats sont exprimés en ng / filtre. La première ligne de chaque tableau indique la teneur moyenne (sur sept filtres), la deuxième ligne la limite de détection de la technique analytique utilisée (LD_{techn}) et la troisième, la limite de détection induite par les éventuelles perturbations ou contaminations engendrées par les filtres et/ou la méthode de préparation ($LD_{\text{méth.}}$). Les limites de détection ont été calculées de la façon suivante :

- LD_{techn} est égale à trois fois l'écart-type sur sept analyses d'une même solution acide.
- $LD_{\text{méth.}}$ est égale à trois fois l'écart-type sur l'analyse de sept solutions d'extraction correspondant à sept filtres vierges.

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD_{techn} .	3	33	< LD_{techn} .
<i>LD_{techn} (ng/filtre)</i>	3	3	20	35
<i>$LD_{\text{méth.}}$ (ng/filtre)</i>	8	8	20	85

Tableau 6 : Extraction eau régale (EMD)

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	2	< LD_{techn} .	28	5
<i>LD_{techn} (ng/filtre)</i>	2	2	8	3
<i>$LD_{\text{méth.}}$ (ng/filtre)</i>	8	2	9	5

Tableau 7 : Extraction eau régale (LMR)

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD _{techn.}	< LD _{techn.}	< LD _{techn.}	< LD _{techn.}
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	3	3	20	45
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	3	3	33	45

Tableau 8 : Extraction acide nitrique / eau oxygénée (EMD)

Les filtres n'apportent que peu ou pas de contamination pour les éléments As, Cd et Pb. Par contre, ils engendrent une légère contamination en nickel lorsque l'eau régale est utilisée pour l'extraction.

3.1.2 Filtres Pallflex

Les filtres Pallflex ont uniquement été testés à l'EMD. La teneur en As de ces filtres n'a pas été déterminée. Les tableaux 9 à 10 présentent les résultats obtenus suivant les méthodes d'extraction à l'eau régale et avec le mélange acide nitrique / eau oxygénée.

	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD _{techn.}	25	< LD _{techn.}
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	2	20	45
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	6	50	65

Tableau 9 : Extraction eau régale

	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD _{techn.}	30	< LD _{techn.}
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	6	20	45
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	6	55	45

Tableau 10 : Extraction acide nitrique / eau oxygénée

Les résultats obtenus avec les filtres Whatman et avec les filtres Pallflex sont assez similaires. On peut toutefois constater que la limite de détection LD_{méth.} est plus grande en Ni pour les filtres Pallflex que pour les filtres Whatman. Cela est dû à une variabilité plus grande dans les teneurs en Ni ou, en tout cas, dans les contaminations apportées en Ni par les filtres Pallflex.

500 filtres Whatman ont déjà été distribués aux réseaux qui ont participé à la phase pilote de mesure des métaux lourds. Une commande complémentaire de filtres Whatman a été réalisée. L'objectif est de pouvoir fournir l'ensemble des réseaux français avec des filtres en fibre de quartz d'une qualité constante. Ces filtres sont réservés à la mesure des métaux lourds dans les aérosols atmosphériques par prélèvements hebdomadaires. Ils sont disponibles sur demande auprès de l'École des Mines.

3.2 Choix d'un laboratoire

Un des objectifs de notre travail est d'assurer la qualité des données fournies par l'ensemble des réseaux de surveillance de la qualité de l'air et d'en assurer l'homogénéité. C'est pourquoi nous proposons trois actions aux AASQA afin de les

aider à choisir et/ou à contrôler les performances des laboratoires d'analyse auxquels ils s'associent.

3.2.1 Questionnaire à l'attention des laboratoires

Nous avons rédigé un questionnaire (Annexe 2) qui permet de réaliser un premier sondage des laboratoires avec lesquels les AASQA désirent travailler. Les questions de ce document portent aussi bien sur les performances analytiques que sur l'expérience du laboratoire dans les domaines de l'analyse des métaux et des particules. La démarche que nous proposons se déroule en deux étapes :

- ① l'AASQA présélectionne des laboratoires et leur envoie le questionnaire,
- ② elle nous envoie ensuite une copie des réponses que nous examinons avec elle.

Cette démarche constitue une première approche pour découvrir un ou plusieurs laboratoires et décider de poursuivre la collaboration par les deux tests ci-après.

3.2.2 Analyse de filtres vierges

Nous proposons aux laboratoires qui se livrent à cet exercice d'analyser une série de sept filtres vierges. Les résultats de ces analyses sont utilisés :

- ① pour vérifier qu'aucune contamination n'est introduite lors de la préparation des échantillons,
- ② pour calculer des limites de détection incluant aussi bien la phase d'analyse, que la phase de préparation de l'échantillon. Cette limite de détection est calculée sur la base de trois fois l'écart-type de l'analyse des sept filtres vierges.

3.2.3 Analyse d'un Matériau Certifié de Référence (MCR)

L'utilisation d'un MCR permet de contrôler l'efficacité de la mise en solution de l'échantillon, aussi bien que la justesse de l'analyse. Nous envoyons aux laboratoires un MCR qui se présente sous la forme de particules prélevées dans un environnement urbain. Il est délivré en vrac. Un certificat d'analyse indique les concentrations massiques en As, Cd, Ni et Pb. Un échantillon de ce CRM est envoyé aux laboratoires qui doivent le peser avant de le préparer et l'analyser suivant leur procédure habituelle.

L'ensemble de ces actions permet d'obtenir une idée des performances de chaque laboratoire et, en cas de mise en concurrence, de choisir un laboratoire.

3.3 Elaboration de filtres d'inter-comparaison

Afin de contrôler la justesse des mesures qu'ils réalisent, les laboratoires utilisent généralement des matériaux certifiés de référence. Ces matériaux permettent de valider les méthodes de préparation et d'analyse des échantillons.

En ce qui concerne les particules en suspension dans l'air ambiant, les matériaux de référence sont rares. Les deux MCR les plus adaptés sont des particules prélevées, pour l'un, dans un environnement urbain, pour l'autre, dans les rejets automobiles.

Par rapport à la forme des échantillons que nous collectons, ces matériaux de référence présentent deux différences fondamentales :

- ils sont distribués "en vrac", alors que nos échantillons se trouvent sur des filtres,
- les prises d'essai minimales conseillées par les fabricants sont supérieures à 100 mg, alors que nos échantillons représentent généralement 1 mg de poussières.

La forme des matériaux certifiés de référence existants n'est que partiellement adaptée au contrôle des méthodes que nous utilisons dans le cadre de la mesure des métaux dans les aérosols. Elle nous permet de contrôler l'efficacité de la mise en solution, mais pas les problèmes d'interaction avec le filtre ou ceux liés à la mesure de faibles concentrations (contamination, incertitudes analytiques).

Afin de pallier ce manque, nous avons proposé d'élaborer des filtres dont les concentrations en métaux seraient équivalentes et qui permettraient de réaliser des comparaisons entre les laboratoires impliqués dans la mesure des métaux.

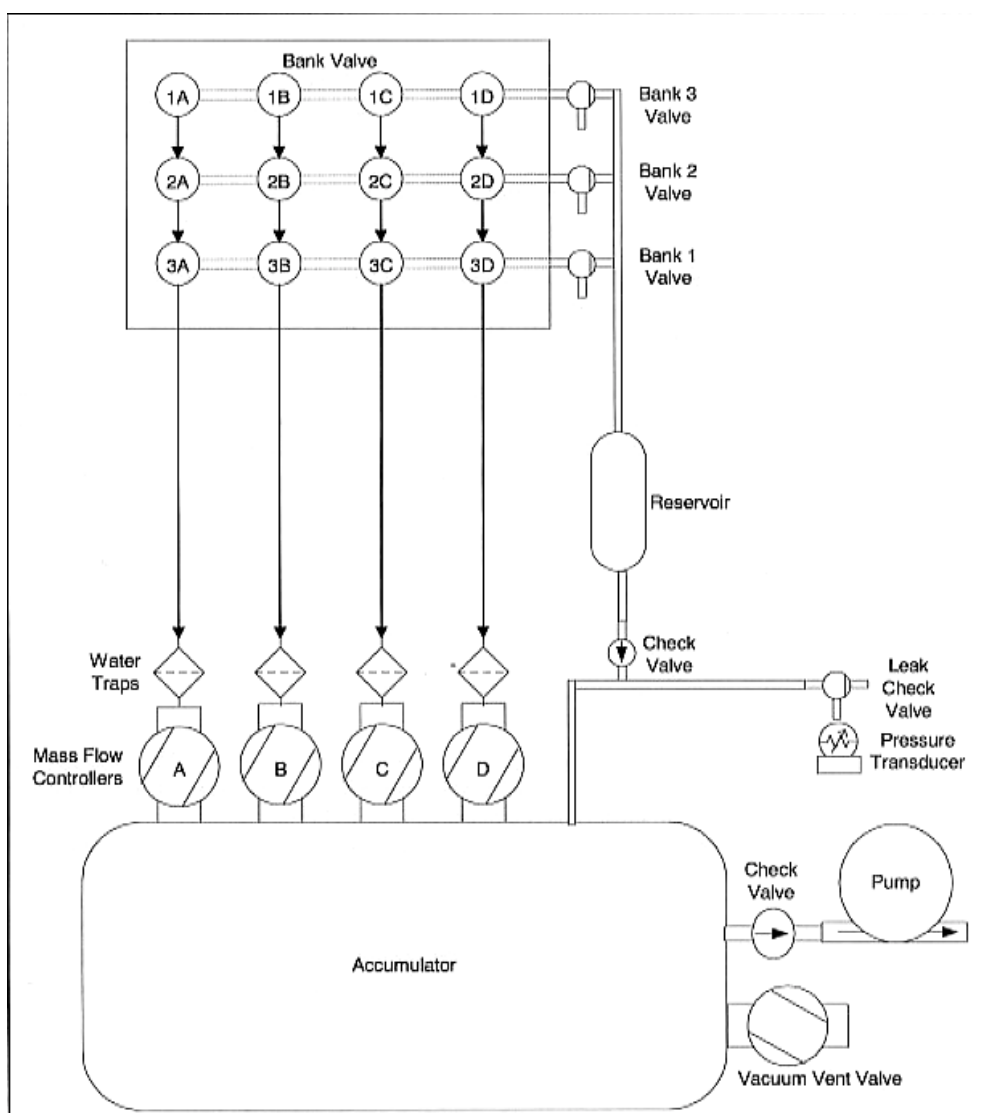
Ces filtres seront réalisés en disposant, sur la plate-forme de référence de mesure des particules à Douai, un préleveur capable de prélever plusieurs filtres en parallèle. Le programme de l'année 2001 prévoit l'étude des filtres prélevés par ce dispositif, afin de contrôler l'homogénéité de leurs concentrations en métaux. La deuxième étape sera l'élaboration des premiers filtres de comparaison pour les laboratoires associés aux AASQA en 2002.

L'échantillonnage est réalisé avec un préleveur déjà existant sur le marché : le modèle Partisol 2300 Speciation Sampler fabriqué par Rupprecht et Patashnick.

La figure 17 présente le schéma fluide de ce préleveur qui possède douze canaux de prélèvement (numérotés de 1A à 3D). Sur chaque canal, il est possible d'adapter une cartouche comprenant un porte-filtre et un impacteur de diamètre de coupure égal à 10 μm et fonctionnant à un débit nominal de 10 L/mn. Les douze canaux sont reliés à un bloc contenant des électrovannes (Bank Valve). Ce bloc sert de répartiteur de débit : c'est grâce à lui que l'on sélectionne les canaux qui fonctionnent. La régulation du débit est réalisée grâce à quatre régulateurs de débit massique (Mass Flow Controllers). Les régulateurs de débit massique sont reliés à une pompe par l'intermédiaire d'un accumulateur. Comme le préleveur ne possède que quatre régulateurs de débit massique, le nombre de canaux prélevant en parallèle est limité à quatre.

Les douze canaux sont répartis en groupes. Un groupe désigne un ensemble de canaux prélevant en parallèle. Il est possible de définir trois groupes de quatre canaux ou quatre groupes de trois canaux ou six groupes de deux canaux ou douze groupes d'un canal. Les canaux d'un groupe fonctionnent en même temps ; par contre, les groupes prélèvent de façon séquentielle.

Dans notre application, nous avons choisi d'utiliser huit canaux répartis en deux groupes. Ces deux groupes fonctionnent, durant la période de prélèvement, alternativement avec une période de permutation de six minutes afin d'obtenir huit filtres équivalents par période de prélèvement.



Graphique 17 : Schéma de principe de fonctionnement du préleveur Speciation 2300

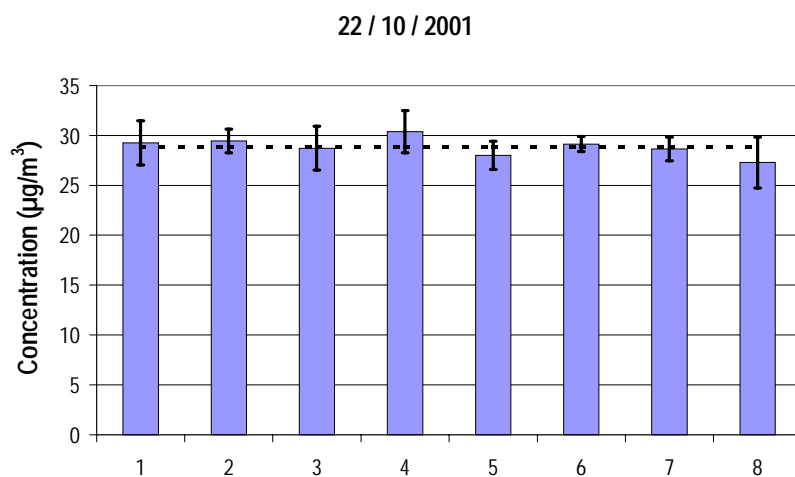
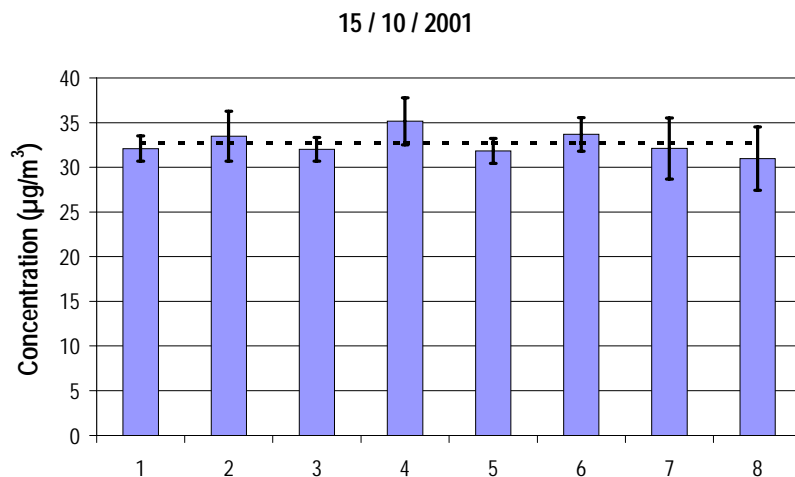
Afin de tester l'équivalence des filtres prélevés, nous avons réalisé une série de prélèvements hebdomadaires sur filtres en Téflon et avons déterminé les concentrations en masses et en métaux prélevées sur chaque filtre.

A ce jour, une dizaine de prélèvements a été réalisée. Tous n'ont pas été analysés pour le moment. La durée de prélèvement sur chaque filtre est en moyenne de 45 m^3 . Sur certaines séries, les quantités de métaux prélevées étaient trop faibles pour permettre leur quantification précise et, par conséquent, pour assurer l'homogénéité des filtres.

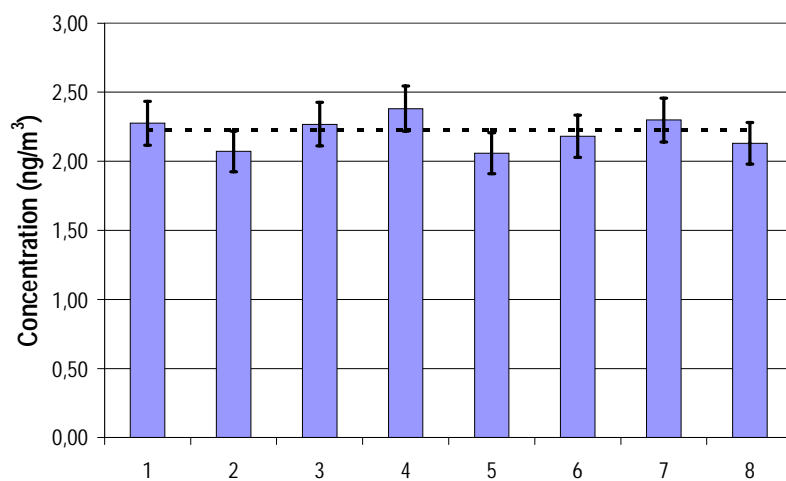
L'analyse de certaines séries s'est révélée intéressante. Les graphiques 18 à 22 présentent des exemples de mesures de masse et de mesures chimiques sur des filtres prélevés en parallèle. Le graphique 18 montre que les masses de particules prélevées sont similaires. Il est raisonnable de penser que le préleveur fonctionne correctement et fournit des filtres équivalents.

Les résultats d'analyse présentés dans les graphiques 19 à 22 sont tous issus de la même série. Globalement, on peut observer une bonne homogénéité des teneurs en métaux. En ce qui concerne As, tous les filtres semblent plus ou moins équivalents.

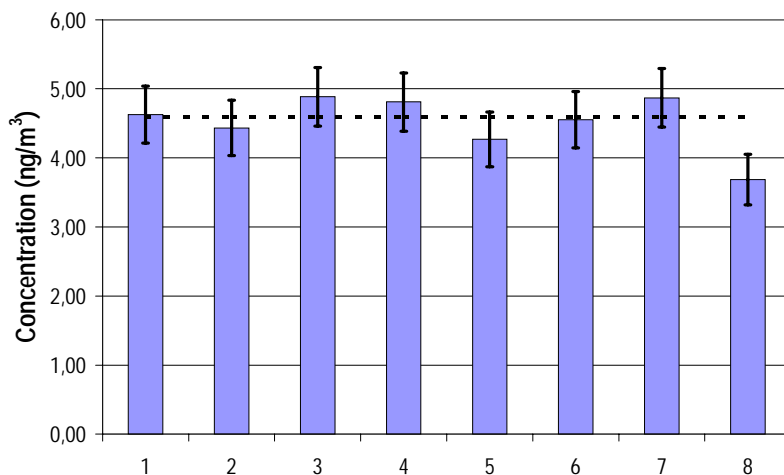
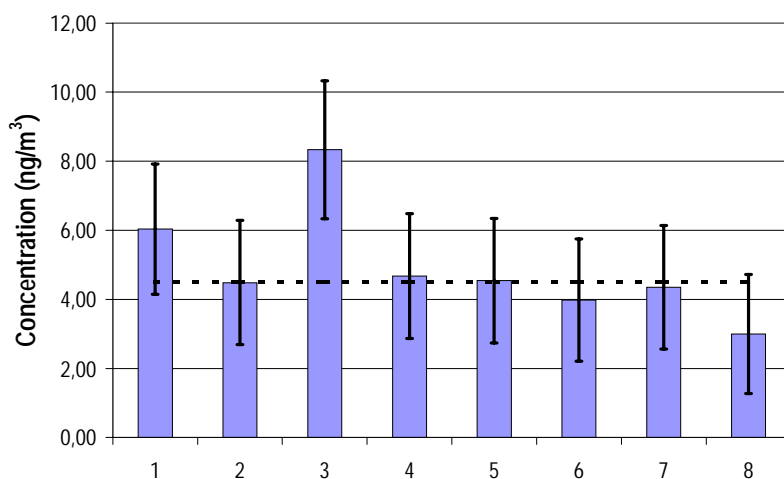
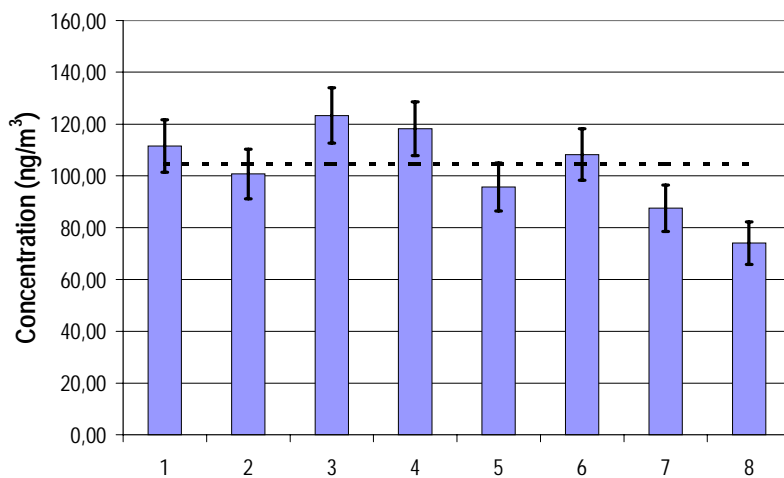
Pour Cd et Pb, on peut repérer quelques valeurs plus faibles. Pour Ni, le deuxième filtre montre une valeur élevée, probablement issue d'une contamination.



Graphique 18 : Contrôle de l'équivalence des 8 filtres - Masse



Graphique 19 : Contrôle de l'équivalence des 8 filtres - As

**Graphique 20 : Contrôle de l'équivalence des 8 filtres - Cd****Graphique 21 : Contrôle de l'équivalence des 8 filtres - Ni****Graphique 22 : Contrôle de l'équivalence des 8 filtres - Pb**

Les premiers essais de prélèvement de séries de filtres équivalents sont satisfaisants. Quelques écarts par rapport aux valeurs médianes mesurées ont été rencontrés pour certains filtres. Cependant, il est probable que ces écarts soient dus à des problèmes analytiques au moment de la préparation et de l'analyse des échantillons, plutôt qu'à des problèmes de prélèvement et d'inhomogénéité des filtres eux-mêmes. Ces travaux se poursuivent actuellement. Nous devrions notamment améliorer la qualité pour l'analyses des faibles teneurs grâce à l'utilisation de l'ICP-MS.

4 PERSPECTIVES

En 2002, les activités de l'Ecole des Mines de Douai concernant la mesure des métaux lourds continueront. Deux axes seront explorés :

- la recherche de nouvelles méthodes de prélèvement et d'analyse. Pour le prélèvement, nous étudierons la faisabilité d'une analyse de métaux à partir des filtres intégrés dans les analyseurs automatiques de gaz. Pour l'analyse, nous comparerons les performances et les résultats de l'analyse par PIXE à ceux des techniques d'analyse des échantillons sous forme liquide,
- nous poursuivrons les actions d'assurance qualité visant à obtenir une mesure homogène des métaux sur l'ensemble du territoire français. Ces actions seront la fourniture de filtres vierges en fibre de quartz, la fourniture de filtres de comparaison inter-laboratoires et l'assistance aux réseaux pour le choix ou le diagnostic d'un laboratoire d'analyse.

ANNEXE N°1**Techniques analytiques de l'Ecole des Mines de Douai
et du Laboratoire Municipal de Rouen**

	EMD	LMR
Mise en solution	Plaque chauffante ou micro-ondes en milieu fermé	Plaque chauffante
Analyse As	HS/AFS	HS/AFS
Analyse Cd	ICP-AES (USN)	GFAAS
Analyse Ni	ICP-AES (USN)	GFAAS
Analyse Pb	ICP-AES (USN)	GFAAS

GFAAS : Spectrométrie d'Absorption Atomique Four
ICP-AES : Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma
USN : Nébuliseur ultrasonique
HS/AFS : Système Hydrure / Spectrométrie de Fluorescence Atomique

ANNEXE N°2

Questionnaire à l'attention des réseaux

Questionnaire destiné aux laboratoires d'analyse pour la mesure des métaux lourds dans les particules atmosphériques

Dans le cadre d'une directive européenne, les réseaux seront amenés à surveiller quatre métaux lourds (As, Cd, Ni, Pb) dans les particules atmosphériques. Ces particules sont prélevées sur filtres. Les teneurs étant très faibles, ce questionnaire a pour but de faire une première estimation des performances des laboratoires qui seront associés à cette surveillance. Les teneurs recherchées sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ng / filtre. Le diamètre des filtres varie de 47 à 150 mm.

Les techniques classiquement utilisées sont dites par voie chimique humide et requièrent une préparation préalable de l'échantillon (digestion totale des particules ou extraction des métaux). Les questions suivantes portent sur les étapes de préparation et d'analyse de l'échantillon.

4.1 Préparation de l'échantillon

Pouvez-vous renseigner les paramètres concernant la préparation des échantillons pour une analyse par voie chimique humide ?

Type de chauffage (plaque chauffante, micro-ondes...) :

.....

Milieu ouvert ou fermé :

Utilisation d'un réfrigérant en milieu ouvert ?

Durée de la minéralisation :

Type, marque et volume des acides utilisés :

.....

.....

Effectuez-vous une préparation complémentaire pour l'analyse de As ? Si oui, laquelle ?

.....

.....

.....

Volume final de l'échantillon :

4.2 Analyse de l'échantillon

Quels moyens analytiques mettez-vous en œuvre pour l'analyse de As, Cd, Ni et Pb à l'état trace ?

4.2.1 As

Technique analytique :

.....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) :

4.2.2 Cd

Technique analytique :

.....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) :

4.2.3 Ni

Technique analytique :

.....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) :

4.2.4 Pb

Technique analytique :

.....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) :

Quelle définition utilisez-vous pour calculer les limites de détection de vos outils analytiques :

.....

4.3 Expérience du laboratoire

Avez-vous une expérience dans le domaine de la minéralisation de particules (prélevées à l'émission ou dans l'environnement) ? Précisez laquelle :


.....
.....

Avez-vous une expérience dans le domaine de l'analyse de métaux traces ? Précisez laquelle :

.....
.....

Votre laboratoire est-il agréé ou accrédité dans ce domaine ? Précisez :

.....
.....

Ce questionnaire a été réalisé par Antoine Robache ( Ecole des Mines de Douai - Tel : 03 27 71 26 24 - email : robache@ensm-douai.fr) dans le but de fournir aux réseaux de surveillance de la qualité de l'air des critères pour le choix d'un laboratoire d'analyse

