



## Surveillance des métaux dans les particules en suspension



**Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air**

**SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN  
SUSPENSIONS**

---

**Laurent ALLEMAN**

**Décembre 2016**

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification et Approbation</b>
<b>NOM</b>	<b>Laurent ALLEMAN</b>	<b>Patrice CODDEVILLE</b>
<b>Qualité</b>	Maître Assistant  Mines Douai Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement	Directeur du département SAGE  Mines Douai Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement
<b>Visa</b>		





## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer (MEEM). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEEM et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



## TABLE DES MATIERES

---

<b>RESUME .....</b>	<b>9</b>
<b>REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....</b>	<b>11</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
<b>2. TRANSMISSION DE CONNAISSANCES.....</b>	<b>14</b>
<b>3. FOURNITURES DE FILTRES VIERGES .....</b>	<b>15</b>
3.1 Contrôle des filtres.....	15
3.2 Fournitures de filtres en fibre de quartz.....	15
3.3 Tests de nouveaux filtres en fibre de quartz (Whatman QMH) .....	18
<b>4. PRECONISATION METHODOLOGIQUE POUR L'ANALYSE DU CHROME TOTAL DANS     LES PM<sub>10</sub>.....</b>	<b>19</b>
4.1 Contexte .....	19
4.2 Méthodologie .....	21
4.3 Résultats.....	22
4.4 Conclusions.....	25
<b>5. IDENTIFICATION DES SOURCES DE PM<sub>10</sub> COLLECTES DANS LE CADRE DU     PROGRAMME CARA.....</b>	<b>25</b>
5.1 Principe.....	25
5.2 Préparation et analyse des échantillons du programme CARA.....	26
5.3 Résultats et interprétation des analyses.....	26
<b>6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>26</b>
<b>7. REFERENCES .....</b>	<b>28</b>
<b>8. GLOSSAIRE.....</b>	<b>30</b>
<b>9. LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>31</b>





### Surveillance des métaux dans les particules en suspension

Laurent ALLEMAN, LCSQA-Mines Douai

[laurent.alleman@mines-douai.fr](mailto:laurent.alleman@mines-douai.fr), tel : + 33 (0)3 27 71 26 24

Depuis 2007, une surveillance est effectuée par l'ensemble des AASQA de façon continue ou ponctuelle, pour le Pb, As, Cd et Ni dans les PM<sub>10</sub> en accord avec les directives européennes (2008/50/CE et 2004/107/CE modifié par la 2015/1480/CE).

Les objectifs de Mines Douai, au sein du LCSQA, sont :

- d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissances auprès des AASQA,
- de procéder à des travaux permettant de garantir la qualité des résultats,
- de participer activement aux travaux de normalisation français (AFNOR X43D) et européens (WG14, WG20, WG44),
- de réaliser une veille technologique sur les nouvelles méthodes de prélèvement et d'analyse susceptibles d'optimiser les coûts tout en respectant les objectifs de qualité,
- de participer à la valorisation des activités de surveillance et des études menées en collaborations avec les AASQA.

Au cours de l'année 2016, les travaux réalisés dans le cadre du LCSQA ont porté sur les actions suivantes :

- Fourniture de filtres vierges en fibre de quartz. Des filtres sont achetés par lots et leurs caractéristiques chimiques sont contrôlées, avant d'être redistribués aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2016, 4550 filtres en fibre de quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 16 AASQA différentes.
- Participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant, au groupe de travail « Caractérisation chimique et sources des PM » et au groupe de travail « Référentiel constituant ».
- Préconisation méthodologique pour l'analyse du chrome total dans les PM<sub>10</sub>. La méthode préconisée pour les 4 métaux réglementés, issue de la norme EN 14902, n'est pas appropriée pour cet élément (cf travaux LCSQA-Mines Douai 2014). Une revue de la littérature et des essais sur divers matériaux de référence certifiés et sur filtres vierges et impactés de PM<sub>10</sub> (Téflon et quartz) ont été réalisés afin de proposer la meilleure méthode disponible pour la mesure du Cr total dans les PM<sub>10</sub>.
- Analyse des métaux, métalloïdes et éléments majeurs dans des échantillons de PM<sub>10</sub> collectés dans le cadre du programme CARA à Nogent sur Oise, Poitiers et SIRTÀ (Paris) pendant l'année 2015. L'application de modèles source-récepteur (PMF) permet l'identification des principales sources de particules affectant les zones (sites récepteurs) et leurs contributions relatives à la masse des PM<sub>10</sub> (voir rapport LCSQA-CARA).



## REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

---

Les membres du LCSQA-Mines Douai remercient pour leur contribution, l'ensemble des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air ayant fourni les informations nécessaires à l'élaboration de ce document.

Les AASQA participant au programme CARA sont également remerciées pour leur collaboration technique et leur implication pour l'amélioration des connaissances sur les sources de métaux dans les PM<sub>10</sub> en France.



## 1. INTRODUCTION

---

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de polluants particuliers (directives 2008/50/CE et 2004/107/CE modifiées par la directive 2015/1480/CE, ainsi que le décret et l'arrêté du 21 octobre 2010). La quatrième directive fille de 2004 rend obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni venant s'ajouter à celle du Pb dans les particules PM<sub>10</sub> en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence NF EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente.

La surveillance des métaux sur le territoire français est réalisée par l'ensemble des AASQA, lors de prélèvements en continu ou ponctuels, dans le cadre de la surveillance réglementaire ou en vue de finaliser l'évaluation préliminaire.

Dans ce contexte, le rôle du LCSQA-Mines Douai inclus à la fois du développement métrologique (test et mise au point de méthodes de mesures), des travaux visant à assurer l'homogénéité et la justesse des mesures réalisées par les AASQA (conseils aux réseaux, test et distribution de filtres vierges en fibre de quartz, élaboration de filtres de tests impactés de PM<sub>10</sub>, campagnes de comparaison inter-laboratoire tous les deux ans) mais aussi vers de la veille technologique (méthodes et instrumentation) et de la réflexion sur la stratégie de prélèvement et de la valorisation des mesures dans le cadre du programme CARA.

En 2016, ont été menées à bien les activités suivantes :

- La transmission de connaissances techniques auprès des AASQA et des laboratoires associés.
- La distribution aux AASQA de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée ou de kits de test pour la validation de nouveaux laboratoires d'analyse.
- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP », au GT « Caractérisation chimique et sources des PM » et au GT « Référentiel constituant ».
- Des essais sur filtres vierges, sur filtres impactés de PM<sub>10</sub> et sur matériel de référence certifiés pour l'optimisation de la mesure du chrome total dans les PM<sub>10</sub>.
- La mesure des métaux, métalloïdes et éléments majeurs sur des PM<sub>10</sub> collectés dans le cadre du programme CARA pendant l'année 2015 sur 3 sites de prélèvement, en vue de l'identification et de la quantification de la contribution relative des sources de particules affectant les sites récepteurs.

## 2. TRANSMISSION DE CONNAISSANCES

---

Depuis 1999, grâce à des collaborations avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés dans le cadre de programmes de recherche (ANR, ADEME, PRIMEQUAL, ...), à notre participation aux groupes de travail européens sur les normes NF EN 14902 et EN 15841 ainsi qu'aux inter-comparaisons européennes (EMEP, JRC, IRMM), Mines Douai a acquis une expérience pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques en suspension dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques. De ce fait, une partie de notre travail consiste à transférer notre expérience vers les AASQA. Cet échange se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriels avec les AASQA et leurs laboratoires prestataires, incluant notamment la problématique de la gestion des blancs de filtre.
- à travers une aide aux AASQA pour la sélection de laboratoires d'analyse. Un questionnaire et une procédure ont été rédigés à cet effet (rapport métaux LCSQA, annexe 2, 2009). Un kit de test (filtres, matériau de référence certifié) peut également être envoyé au laboratoire désigné dont les résultats d'analyse sont ensuite évalués par nos soins.
- de façon plus générale, par la rédaction et l'implémentation régulière du guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant (LCSQA 2/2 : Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, 2007). Une nouvelle version harmonisée avec le guide sur les HAP et incluant la mesure des métaux dans les dépôts est parue en 2012. Une nouvelle version devrait voir le jour en 2017.
- par notre transfert d'expertise dans le cadre du groupe de travail sur les incertitudes (concernant les métaux), du groupe de travail sur la caractérisation des PM (GT CCSPM) et du comité de suivi (CS Benzène, Métaux, HAP).
- plus en amont, en participant aux groupes de travail français et européens sur la normalisation de la mesure des métaux dans l'air ambiant (WG14 : NF EN 14902) ou dans les retombées atmosphériques (GT X43D : X43-014 modifiée, WG 20 : EN 15841) et sur la normalisation des méthodes d'évaluation des sources de PM (WG44 : Source apportement).
- enfin, par la valorisation et la diffusion des travaux du LCSQA-Mines Douai au travers de communications scientifiques : une publication issue des essais de terrains pour la norme EN 15841 est parue en 2010 dans *Journal of Environmental Monitoring* (Aas et al., 2010). Les résultats d'intercomparaison du JRC sur les métaux réglementés dans l'air ambiant ont été publiés en 2011 dans *Atmospheric Environment* (Gerboles et al., 2011). Les travaux sur les échantillons CARA prélevés sur le site de Lens ont permis la publication d'un article sur l'identification des sources de PM<sub>10</sub> dans la région Nord-Pas de Calais (Waked et al., 2014).

### 3. FOURNITURES DE FILTRES VIERGES

Les particules PM<sub>10</sub>, réglementées au niveau européen, sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour l'analyse des métaux. La qualité des filtres vierges est donc un facteur important de la méthode de mesure car les teneurs en métaux cibles inclus dans leurs matrices peuvent générer un biais lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement significatif pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants en quartz peuvent parfois être du même ordre de grandeur que les teneurs dans les PM<sub>10</sub> prélevées dans l'air ambiant (sites ruraux ou périurbains). Le rôle de Mines Douai dans le choix des filtres s'articule autour de deux actions : (1) l'achat en lot pour réduire les coûts et assurer l'homogénéité des supports, le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz aux AASQA; (2) une veille auprès des différents fournisseurs concernant le type et la qualité des filtres disponibles sur le marché.

#### 3.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse (vérifiée jusqu'à présent) que la qualité des filtres est relativement homogène dans un même lot de fabrication, les filtres distribués aux AASQA sont achetés par lots généralement de 3000 à 4000 filtres. Des contrôles de la teneur en métaux (As, Cd, Ni, Pb) sont réalisés avant la mise en service de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres apparu sur le marché.

Ils sont effectués en prélevant de façon aléatoire dix filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant les préconisations de la norme NF EN 14902 pour l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub> à savoir: solubilisation par minéralisation au four micro-ondes à 220°C pendant 20 mn en milieu HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puis analyse des métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) par ICP-MS avec cellule de collision (He) et/ou de réaction (H<sub>2</sub>).

#### 3.2 Fournitures de filtres en fibre de quartz

Jusqu'à présent, les filtres de 47 mm de diamètre fournis aux AASQA sont, soit des filtres Whatman de type QMA, soit des filtres Pall de type Tissuquartz QAT-UP. Ils sont à utiliser uniquement pour des prélèvements hebdomadaires afin de limiter les problèmes de contamination (valeur de blanc non négligeable pour le Ni notamment, issu de la matrice quartz, voir données dans les tableaux ci-après).

Au cours de l'année 2016, nous avons distribué 4550 filtres auprès de 16 AASQA provenant de la marque Whatman (2 lots de fabrication) et de la marque Pall (2 lots de fabrication). Les teneurs moyennes des 4 éléments ciblés sont rappelées, par numéro de lot dans les tableaux 1, 2, 3 et 4.

**Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 57406**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LD <sub>techn</sub>	0,1	12,2	1,0
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	2,7	0,4	23,8	0,6

**Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 19961**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	19,2	1,5
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,04	0,01	0,8	0,1
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	34,2	1,6

**Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9629417**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,10	0,2	22,9	7,0
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,04	0,01	0,8	0,1
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,10	0,10	31,1	6,4

**Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9729012**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,30	0,1	33,1	6,6
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,04	0,01	0,8	0,1
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,40	0,1	16,0	4,9

Les analyses en V, Cu, Mn, Co, Cr et Zn ont également été effectuées sur ces lots de filtres mais ne sont données qu'à titre indicatif (Tableaux 5, 6, 7 et 8) car cela concerne des éléments non réglementés dans l'air ambiant. En effet, la méthode utilisée (NF EN 14902 : 2005 avec mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) n'a pas été validée au niveau européen pour ces éléments, notamment dans le cas du Cr (taux de récupération trop faible < 70% et blancs parfois élevés par rapport aux concentrations dans les PM<sub>10</sub>).

**Tableau 5 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 57406**

	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LD <sub>techn</sub>	10,6	6,8	0,4	33	26
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,4	0,1	5,9	2,2
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	11,4	21,7	6,7	0,4	48	24



**Tableau 6 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 19961**

	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,2	5,7	8,3	0,3	106,5	28,4
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,04	0,1	0,1	0,01	1,2	10,2
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,20	7,3	6,6	0,50	56,0	91,0

**Tableau 7 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9629417**

	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	23,8	26,1	2,0	122,0	121,0
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,04	0,1	0,1	0,01	1,2	10,2
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,40	1,9	26,7	1,6	61,0	152,0

**Tableau 8 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9729012**

	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	37,7	33,8	21,6	21,6	430,9
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,04	0,1	0,1	0,01	1,2	10,2
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,40	29,5	16,5	22,7	23,0	141,0

Les limites de détection méthodologique (LD<sub>méth.</sub>) et technique ou analytique (LD<sub>techn.</sub>) sont calculées respectivement à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges (incluant donc la procédure de minéralisation de ces filtres) et de dix blancs d'acide (incluant la variabilité analytique) suivant la formule générale :  $LD = 3 \times \sigma$ , avec  $\sigma$  l'écart-type calculé à partir de la moyenne des dix mesures de concentrations. La LD<sub>méth.</sub> reflète surtout les variations des teneurs en élément dans les filtres vierges.

**Tableau 9 : Valeurs cibles et seuils d'évaluation inférieur (SEI ou LAT) de la directive et concentrations moyennes françaises (AASQA) dans l'air ambiant en site urbain de fond (2000 - 2005) exprimés en ng/filtre pour des prélèvements hebdomadaires (168 m<sup>3</sup>).**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Valeurs cibles</i>	1008	840	3360	84000
<i>LAT (Seuil min.)</i>	403	336	1680	42000
<i>Valeur moyenne en France (ng/filtre)</i>	118 ± 67	67 ± 34	538 ± 218	3746 ± 3360

Les valeurs cibles de la 1<sup>ère</sup> et 4<sup>ème</sup> directive ont été multipliées par 168 (volume d'une semaine de prélèvement à 1m<sup>3</sup>/h) pour être exprimées en ng/filtre au lieu de ng/m<sup>3</sup>.

Ces teneurs sont très inférieures (d'un facteur 10 à 100) au Seuil d'Évaluation Inférieur (SEI ou LAT) ou aux teneurs moyennes urbaines françaises pour des prélèvements hebdomadaires (Tableau 9).

### 3.3 Tests de nouveaux filtres en fibre de quartz (Whatman QMH)

La marque Whatman GE produit des filtres en fibre de quartz à haute pureté en SiO<sub>2</sub> et faibles teneurs en métaux (QMH) de 47 mm de diamètre que nous avons testés en termes de contamination (apport potentiel de la matrice par rapport aux particules collectées) et de limite de détection (variabilité du blanc en fonction des filtres minéralisés). Nous avons effectué une analyse sur ces filtres QMH afin d'évaluer leur qualité chimique vis-à-vis des métaux généralement mesurés par les AASQA (As, Cd, Ni, Pb, ainsi que Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn, Sb, Se, Sn, Tl).

Les mesures ont été effectuées selon la norme EN 14902 pour les métaux dans les PM<sub>10</sub> mettant en œuvre une minéralisation à 220°C au four micro-onde en milieu HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (réactifs de qualité suprapur) de 10 filtres vierges QMH suivi d'une analyse par ICP-MS avec chambre de réaction/collision (Perkin Elmer NeXion 300 XX).

Les résultats exprimés en ng/filtre sont présentés dans les tableaux 10 et 11 fournissant la moyenne des teneurs en éléments des dix filtres vierges ainsi que la limite de détection technique (ou analytique) et la limite de détection méthodologique.

**Tableau 10 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMH**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	22,8	5,2
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,2	2,7
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	0,2	0,2	8,4	22,5

Les résultats pour les 4 métaux réglementés sont globalement satisfaisants et similaires à ceux obtenus sur filtres quartz QMA (Whatman GE) ou QAT-UP (Pall).

**Tableau 11 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMH**

	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sn</b>	<b>Tl</b>
<i>Teneur (ng/Filtre)</i>	0,4	14,3	11,7	0,4	121	595	1,1	0,3	13,8	0,1
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0,1	0,2	0,1	0,1	0,4	2,8	0,3	0,8	0,1	0,2
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	0,1	7,9	3,6	0,3	44,3	212	0,4	0,5	3,6	0,2

Concernant les éléments additionnels (Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn, Sb, Se, Sn, Tl) que nous analysons régulièrement sur les filtres fournis sur demande aux AASQA, on constate là aussi des valeurs assez comparables avec les filtres QMA mais un peu supérieures aux teneurs habituellement mesurées dans les filtres QAT-UP. Les filtres QMH dont le prix est supérieur aux filtres précités, ne présente donc pas pour le moment, un différentiel technique suffisant en vue d'une application pour le suivi des métaux dans les PM<sub>10</sub>.

## 4. PRECONISATION METHODOLOGIQUE POUR L'ANALYSE DU CHROME TOTAL DANS LES PM<sub>10</sub>

---

### 4.1 Contexte

Le chrome est un élément métallique naturel issu de la croûte terrestre principalement présent sous forme trivalente (Chrome III) et hexavalente (Chrome VI) dans l'environnement. Le terme «chrome total» désigne donc l'ensemble des composés trivalents et hexavalents. Sous certaines conditions environnementales, le chrome III peut se transformer en chrome VI et inversement. Notons que le chrome III est un élément essentiel pour l'Homme (OMS, 2011).

Le secteur de la sidérurgie représente 90% de l'usage du chrome pour la production d'aciers inoxydables, d'aciers spéciaux et d'alliages. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. Le chrome est aussi utilisé dans l'industrie chimique (catalyseur, production de composés chromés), le secteur des traitements de surface métalliques ou plastiques, l'industrie du bois (conservation), la fabrication de pigments et colorants (teintures, peintures, cosmétiques, céramiques), le tannage du cuir ou encore la fabrication de vitamines K (INERIS, 2010).

Le chrome peut être retrouvé dans l'air à proximité des industries utilisant ce composé ou à proximité des usines d'incinération d'ordures ménagères. Les émissions atmosphériques industrielles en chrome ont été divisées par 10 depuis 1980 (INERIS, 2011). L'exposition de la population générale au chrome total se fait principalement par voie orale suite à l'absorption de nourriture et d'eau de boisson (INERIS, 2005, OMS, 2011). Les personnes vivant près d'usines rejetant du chrome dans l'atmosphère de même que les fumeurs peuvent être exposées à ce composé par inhalation. L'air intérieur des habitations de fumeurs contiennent 10 à 400 fois plus de chrome que dans l'air extérieur (ATSDR, 2012).

Le Cr VI est classé cancérigène certain pour l'Homme (groupe 1 du CIRC) depuis 1990, dans le groupe 1A par l'Union Européenne et le groupe A par l'US-EPA (exposition par inhalation) (US EPA, 1998). Chez l'Homme, le cancer des poumons induit par une exposition au Cr VI est le plus fréquent bien que certaines données indiquent aussi une augmentation des cancers nasaux et des sinus (CIRC, 2012). Les autres dérivés du chrome ne sont pas cancérigènes (le chrome III appartient au groupe 3).

Chez des travailleurs exposés au chrome via l'air, les principaux effets observés se rapportent au système respiratoire (irritation de la muqueuse nasale, asthme, toux, essoufflement, respiration sifflante), et au développement d'allergies au chrome. Ces effets ont été confirmés chez l'animal. L'ATSDR (2012), précise que les concentrations de chrome causant ces problèmes sont environ 60 fois supérieures à celles retrouvées en général dans l'environnement.

En l'absence de valeurs limites dans l'air, pour les personnes vivant à proximité d'installations industrielle, la gestion s'oriente plutôt vers une diminution des rejets. Cela ne peut se faire qu'après une évaluation des risques spécifiques au site en question.

La valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) actuelle ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dans l'air) est considérée par l'ANSES (2010) comme faisant courir un risque non négligeable de cancer du poumon aux travailleurs qui y seraient exposés. L'agence recommande donc de fixer une VLEP la plus basse possible ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  : limite de quantification) et demande d'imposer aux industriels l'utilisation de composés de substitution.

Lors d'essais précédents, le LCSQA Mines Douai a démontré que l'application de la norme EN 14902 relative à la mesure de l'As, Cd, Ni et Pb dans la fraction  $\text{PM}_{10}$  de la matière particulaire en suspension faisant intervenir un mélange d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) n'est pas appropriée pour le Cr (cf travaux LCSQA-Mines Douai 2014). En effet, en plus des 4 métaux réglementés, seuls les éléments Ba, Ca, Ce, Co, Cs, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Sb, Se, Sr, U, V et Zn ont pu être validés par les travaux du LCSQA. Le principal problème rencontré dans le cas du Cr total est lié à l'étape de mise en solution du métal qui n'est pas complète (50 à 70%) avec un mélange  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . Toutefois, la norme prévoit aussi l'utilisation d'un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique pour la mise en solution des métaux. Dans le cadre de la surveillance réglementaire, l'échantillonnage des  $\text{PM}_{10}$  sur filtres en fibre de quartz pendant une semaine est la méthode la plus courante. L'acide fluorhydrique minéralise correctement les métaux particulaires mais il induit la libération de métaux contenus dans les fibres de quartz, faisant augmenter considérablement les niveaux de blancs de certains éléments métalliques tels que le Ni.

Une revue de la littérature met en évidence la diversité des méthodes permettant de mettre en solution le Cr dans les matrices naturelles. Ainsi, Melaku et al. (2008) emploient de l'eau régale ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) sur des échantillons de particules atmosphériques, obtenant ainsi des rendements d'extraction proches de 100%. L'utilisation en mélange de HF,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et HCl est également proposée par divers auteurs sur des échantillons de roches ou des aérosols (Melaku et al., 2005; Mandiwina et al., 2006; Mar et Okazaki, 2012), permettant d'atteindre des rendements d'extraction du Cr compris entre 90 et 110% selon les matrices. Selon ces travaux, l'utilisation d'HF permet d'améliorer significativement le taux de récupération des éléments chimiques, dont le Cr, dans des matrices réfractaires.

Nous avons donc testé différents mélanges d'acides et différents types de particules (matériaux de référence certifiés) pour identifier les méthodes les plus adaptées à la mesure du Cr total dans les  $\text{PM}_{10}$ . Nous avons ensuite collectées des  $\text{PM}_{10}$  sur filtres en téflon et sur filtres de quartz afin de valider la ou les méthodes de choix.

## 4.2 Méthodologie

Les minéralisations ont été effectuées dans un four micro-onde (Ultrawave, Milestone) et suivant la méthode recommandée par la norme EN14902, à savoir une température de 220°C pendant 20 mn. Les analyses ont été réalisées par ICP-MS (Perkin NexION 300X) en mettant en œuvre une correction des interférences, soit par collision (KED-He), soit par réaction (DRC-H<sub>2</sub>). Tous les isotopes du Cr ont été mesurés bien que l'isotope 52 soit le plus sensible.

### 4.2.1 Essais sur matériaux de référence certifiés

Nous avons sélectionné 3 matériaux de référence certifiés (MRC) présentant des caractéristiques physico-chimiques et des teneurs en Cr total différentes afin d'évaluer l'impact des concentrations et du type de matrice au niveau du taux de recouvrement.

- NIST SRM 1648a (urban dust): [Cr] = 402±13 mg/Kg
- NIST SRM 2584 (indoor dust): [Cr] = 135±9.1 mg/Kg
- NIES 8 (Vehicle exhaust): [Cr] = 25.5±1.5 mg/Kg

Les mélanges de réactifs considérés introduit dans le système de minéralisation sont reportés dans le tableau 12.

**Tableau 12 : Différents mélanges d'acides utilisés lors de ces essais**

Vol (mL)	HNO <sub>3</sub>	HCl	HClO <sub>4</sub>	HF
<b>Essai 1</b>	1	3		
<b>Essai 2</b>	3,5			0,5
<b>Essai 3</b>	2		1	1
<b>Essai 4</b>		1	2	1

Tous ces essais ont été effectués sur 6 sous-échantillons distincts d'environ 1 à 2 mg de MRC afin d'évaluer la répétabilité de la méthode.

### 4.2.2 Essais sur PM<sub>10</sub> collectées sur filtres

Douze échantillons sur filtres (diamètre 47 mm) ont été prélevés en site périurbain (Douai) en semi-parallèle à l'aide d'un préleveur (Partisol 2300) possédant douze voies de prélèvement mais seulement quatre systèmes de régulation de débit. Nous réalisons les prélèvements en formant trois groupes de quatre voies. Chaque groupe prélève alternativement durant trois minutes pendant la durée totale du prélèvement (équivalent à 1 semaine de collecte à 1m<sup>3</sup>/h). Cette méthode a démontré qu'elle permettait d'obtenir 12 filtres homogènes lors des précédentes CIL métaux.

Nous avons utilisé des filtres en fibres de quartz QAT-UP de la société Pall (revendeur exclusif en France, VWR) dont les niveaux de blancs sont généralement bas et répétables. Nous avons également effectué des prélèvements sur 12 filtres en téflon (Pall Zefluor) sur une période équivalente à 48 heures car ils se colmatent plus rapidement que le quartz mais présentent les niveaux de blancs les plus faibles.

## 4.3 Résultats

### 4.3.1 Matériaux de référence certifiés

Les 4 différents mélanges d'acide testés sur les 3 MRC présentent des résultats très contrastés (Tableau 13). Dans le mélange HNO<sub>3</sub>/HCl dont les proportions sont comparables à de l'eau régale, les taux de recouvrement sont plus faibles qu'attendus si l'on se réfère aux données de la littérature, notamment dans le cas du NIST 1648a (48%). Un taux de recouvrement de 85% peut être considéré comme une valeur acceptable au regard des exigences de la EN14902 pour les éléments tels que le Ni et l'As (100±15%).

**Tableau 13 : Taux de recouvrement en fonction des MRC et des mélanges d'acides utilisés**

HNO <sub>3</sub> /HCl	NIST 1648		NIST 2584		NIES 8	
Cr total	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
Taux de recouvrement	47,7	3,6	81,3	16,9	87,4	26,2
HNO <sub>3</sub> /HF	NIST 1648		NIST 2584		NIES 8	
Cr total	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
Taux de recouvrement	97,8	12,9	90,1	10,8	74,2	6,8
HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /HF	NIST 1648		NIST 2584		NIES 8	
Cr total	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
Taux de recouvrement	92,3	8,2	96,2	7,2	59,0	19,1
HCl/HClO <sub>4</sub> /HF	NIST 1648		NIST 2584		NIES 8	
Cr total	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
Taux de recouvrement	94,3	4,3	115,6	12,8	40,2	10,4

Dans les mélanges HNO<sub>3</sub>/HF, HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF et HCl/HClO<sub>4</sub>/HF, les taux de recouvrement sont satisfaisants sauf dans le cas du NIES 8 dont les valeurs sont inférieures à 85%. Toutefois, une analyse de sous-échantillons de masse plus importantes de NIES 8 (10±2 mg) a permis d'obtenir des taux de recouvrement plus élevés que ce soit dans le mélange HNO<sub>3</sub>/HF (93,6±3,8 %) ou le mélange HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF (86,4±24,4 %). Il est donc probable que la faible teneur en Cr de ce MRC au regard de la masse sous-échantillonnée (1 à 2 mg), ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques atypiques soient une des causes du problème. Il s'agit en effet d'un MRC issue de particules d'émission automobile principalement diesel (Japon) très riches en suies.

On note cependant que les taux de recouvrement obtenus avec des mélanges contenant du chlore restent globalement moins bons que dans un milieu HNO<sub>3</sub>/HF. Il s'agit ici sans doute d'un problème d'interférence poly-atomique (possiblement ClO et ArC), classique en ICP-MS, qui peut être limité en utilisant NH<sub>3</sub> comme gaz de réaction dans la chambre dynamique réactionnelle, à la place du H<sub>2</sub> utilisé lors de nos analyses.

Il apparaît donc, lors de ces essais, que les mélanges HNO<sub>3</sub>/HF, HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF et HCl/HClO<sub>4</sub>/HF sont de bons candidats pour la minéralisation des particules atmosphériques représentées ici par le NIST 1648a et le NIST 2584.

#### 4.3.2 Blancs et PM10 collectées sur filtres

Pour les essais sur filtres vierges et filtres impactés de PM<sub>10</sub>, nous avons retenu le mélange HNO<sub>3</sub>/HF et HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF afin de mettre en évidence l'impact de la présence de chlore sur la détermination du Cr total mais aussi au niveau des interférences potentielles sur d'autres éléments classiquement analysés dans les mêmes échantillons.

Les valeurs de blancs des deux types de filtres testés (10 filtres de chaque) font ressortir la plus faible contamination en Cr des filtres téflon par rapport aux filtres en quartz (Tableau 14) et l'impact plus important du mélange HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF sur les limites de détection. On peut supposer que la présence d'HF favorise la solubilisation d'éléments dont le Cr présent dans les fibres de quartz (le téflon résiste au HF) et que les éléments ainsi libérés de même que le chlore du mélange acide augmentent les interférences poly-atomiques vis à vis du signal de Cr.

**Tableau 14 : Blancs moyens et limites de détection en Cr total sur 10 filtres téflon et quartz dans les 2 mélanges sélectionnés**

Cr total	HNO3/HF		HNO3/HClO4/HF	
	Téflon	Quartz	Téflon	Quartz
ng/filtre				
<b>Moyenne</b>	6	91	30	336
<b>Ecart type</b>	2	8	9	23
<b>Lim. Détec.</b>	<b>6</b>	<b>22</b>	<b>28</b>	<b>70</b>

L'analyse de Cr total dans des PM<sub>10</sub> collectées simultanément sur 6 filtres Téflon et 6 filtres Quartz permet de comparer les résultats en fonction du mélange d'acide de minéralisation. On peut observer que les teneurs en Cr total obtenues avec les 2 mélanges acides (Tableau 15) sont comparables en moyenne sur les 6 filtres en téflon mais se distinguent nettement pour les 6 filtres en quartz. Les résultats de ces derniers sont visiblement entachés d'une plus forte variabilité liée notamment au problème de blancs de filtre et aux interférences apportées par le chlore dans le cas du mélange HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF.

**Tableau 15 : Résultats d'analyse de Cr total sur filtres téflon et quartz dans les 2 mélanges sélectionnés**

Cr total	HNO3/HF		HNO3/HClO4/HF	
	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
Filtre Téflon	97	7	87	10
Filtre Quartz	453	34	106	144

Ce phénomène d'interférence poly-atomique se retrouve également sur certains éléments métalliques (Tableau 16) mesurés en parallèle, principalement pour les prélèvements sur filtres quartz (As, Ni, Pb). Comme pour le Cr total, la présence de chlore combiné avec l'utilisation d'un support en quartz tend à augmenter la variabilité des résultats d'analyse des éléments métalliques testés lors de ces essais.

**Tableau 16 : Résultats d'analyse d'autres éléments métalliques sur filtres téflon et quartz dans les 2 mélanges sélectionnés**

Filtres Téflon	HNO3/HF		HNO3/HClO4/HF	
	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
ng/filtre				
As	32,2	3,3	26,9	6,1
Cd	34,3	3,7	32,9	6,3
Cu	462	41	449	52
Ni	50,4	5,6	49,5	10,7
Pb	483	48	444	46
Zn	4610	296	4946	466

Filtres Quartz	HNO3/HF		HNO3/HClO4/HF	
	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
ng/filtre				
As	63,2	3,0	49,6	5,1
Cd	22,5	2,1	20,3	1,8
Cu	880	13	904	46
Ni	464	28	31,2	-
Pb	709,9	18,7	569,5	14,6
Zn	5451	182	5152	233



## 4.4 Conclusions

On peut conclure de ces essais que bien que les mélanges  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  et  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$  permettent une minéralisation complète des particules, la présence de chlore dans le second cas peut entraîner des interférences sur la mesure du Cr. Un constat similaire est effectué pour d'autres éléments fréquemment mesurés simultanément dans le cadre d'une surveillance industrielle.

Au cours de ces essais, il a donc été démontré que le mélange d'acides le plus approprié pour la mesure du Cr total dans les  $\text{PM}_{10}$  collectés sur filtres Téflon est  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  (3,5:0,5), permettant une minéralisation complète des  $\text{PM}_{10}$  sans induire de problèmes d'analyses significatifs. Il s'agit d'un mélange d'acides qui est prévu par la norme EN14902 mais qui n'est pas recommandé par le LCSQA car dans le cas de l'utilisation de filtres en quartz généralement mis en œuvre pour la surveillance réglementaire, il augmente significativement le niveau de blancs du Ni.

## 5. IDENTIFICATION DES SOURCES DE $\text{PM}_{10}$ COLLECTES DANS LE CADRE DU PROGRAMME CARA

---

Cette étude vise à déterminer les principales sources d'émissions et l'origine géographique des particules  $\text{PM}_{10}$  affectant la qualité de l'air sur différents sites du programme CARA. L'objectif consiste notamment à mettre en évidence l'origine des particules associées aux dépassements de concentrations en  $\text{PM}_{10}$  sur la zone étudiée. En effet, certaines régions françaises (Nord-Pas de Calais, Rhône-Alpes, Ile-de-France, Provence-Alpes-Côte d'Azur, ...) présentent des dépassements de seuil en  $\text{PM}_{10}$  ( $> 50\mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne journalière plus de 35 jours/an) et se trouvent dans l'obligation de prendre des mesures vis-à-vis de la réglementation européenne.

### 5.1 Principe

Des particules ont été collectées quotidiennement en 2015 sur filtres en fibre de quartz (150 mm) à l'aide d'un Digitel DA80 ( $30\text{ m}^3/\text{h}$ ) sur les sites de Nogent sur Oise, Poitiers (dispositif CARA) et SIRTa (Paris). Un filtre tous les trois jours a été sous-échantillonné et distribué aux différents partenaires de ce projet (INERIS, LGGE-Grenoble, Mines Douai) en vue de l'analyse de l'EC/OC, des anions-cations, de composés organiques traceurs (alcool, sucres) et de métaux et métalloïdes.

Mines Douai étant en charge de l'analyse des éléments métalliques et majeurs a reçu environ 120 échantillons ainsi que 8 à 10 filtres vierges provenant de chaque site, pour la détermination des blancs de filtres et des limites de détection méthodologiques.

Au total, 37 éléments métalliques, majeurs et traces, ont été analysés par ICP-MS (Perkin Elmer NexION 300X).

## 5.2 Préparation et analyse des échantillons du programme CARA

Les filtres ont été stockés dans leurs boîtes de pétri à -20°C puis ont été minéralisés en milieu acide au four micro-onde selon les préconisations de la norme EN 14902 :2005 (mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 200°C). Des échantillons de NIST SRM 1648a et des filtres vierges en quartz ont été minéralisés en parallèle pour valider la procédure de digestion acide.

Les solutions de minéralisation ont été complétées à 50 mL à l'aide d'eau ultrapure pour former les solutions mères. Ces solutions ont ensuite été diluées 5 fois avant d'être analysées en triplicat.

Des échantillons de contrôle qualité (solutions multi-élémentaires certifiées et rattachées au NIST) à 400 ppt et des blancs de la matrice acide ont été analysés tous les 5 échantillons pour valider la procédure analytique et estimer les incertitudes de mesure.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont été déterminées sur la moyenne des blancs de filtres vierges analysés selon le même protocole que les échantillons.

Les concentrations exprimées en ng/m<sup>3</sup> sont calculées pour chaque échantillon après soustraction des blancs de filtres pour chaque élément validé. Les incertitudes de mesures sont estimées sur la base des blancs de filtre vierges, des limites de détection, de la répétabilité des contrôles de qualité, du taux de recouvrement des MRC et de l'incertitude du volume de prélèvement.

## 5.3 Résultats et interprétation des analyses

Les résultats des analyses sont présentés et discutés dans le rapport CARA.

Ils sont notamment comparés aux résultats obtenus sur les différents sites CARA et au cours des années précédentes. Les données en éléments métalliques viennent compléter les bases de données des autres composés analysés en vue de l'utilisation de modèles de types sources-récepteurs (US EPA PMF 5.0- *Positive Matrix Factorization*) permettant d'identifier et d'estimer les contributions relatives des principales sources d'émissions de PM<sub>10</sub> (Waked et al., 2014). Ces travaux ont montré l'intérêt de ce type d'étude pour une meilleure compréhension des sources locales ou régionales à l'origine de la formation des particules PM<sub>10</sub>. C'est une étape indispensable en vue de définir des actions prioritaires (par l'intermédiaire de PPA par exemple) pour la réduction des émissions de particules d'origine anthropique.

## 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub> sont actuellement analysés dans le cadre de la surveillance réglementaire par l'ensemble des AASQA sur le territoire français. Nos actions, en 2016, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats au niveau national ainsi que la transmission d'informations vers les AASQA. Nous avons également cherché à favoriser l'amélioration et le transfert de nos compétences au travers des actions suivantes :

- Le contrôle et la distribution de filtres vierges en fibre de quartz (Pall ou Whatman GE) pour le prélèvement des PM<sub>10</sub> en vue de l'analyse des métaux réglementés,

- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » portant notamment sur la méthodologie et la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant, au groupe de travail « caractérisation chimique et sources des PM » ainsi qu'au groupe de travail « Référentiel constituant »,
- La comparaison de différentes méthodologies en vue de l'analyse du chrome total dans les PM<sub>10</sub>,
- La mesure des métaux, métalloïdes et éléments majeurs sur des PM<sub>10</sub> collectés dans le cadre du programme CARA sur 3 sites récepteurs pendant une année (2015) en vue de l'identification des sources de particules affectant les sites de prélèvement,

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis 12 ans, est plébiscitée par l'intérêt continu que lui portent les AASQA (4550 filtres distribués au cours de l'année 2016 auprès de 16 AASQA).

Les essais de mesures du Cr total sur matériaux de référence certifiés, sur filtre vierges et sur PM<sub>10</sub> conduisent à privilégier la collecte sur filtres en Téflon et un mélange d'acide HNO<sub>3</sub>/HF pour l'étape de minéralisation en vue d'une analyse par ICP-MS.

Rappelons que le guide technique et méthodologique concernant l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub> (2012) s'efforce de synthétiser l'ensemble des informations nécessaires aux AASQA, depuis le prélèvement jusqu'à la mesure, permettant de respecter les spécifications des directives et normes européennes. Celui devrait être remis à jour et harmoniser vis-à-vis du guide HAP correspondant en 2017 afin de mieux répondre aux attentes des AASQA. Nous restons cependant à l'écoute des demandes spécifiques formulées par les AASQA afin de résoudre les difficultés rencontrées dans la gestion des mesures de métaux dans les PM<sub>10</sub> ou les dépôts atmosphériques.

Des perspectives peuvent être envisagées pour l'avenir :

- Maintenir un suivi de la qualité des résultats par des campagnes régulières d'inter-comparaison auprès des laboratoires d'analyse intégrant l'ensemble du protocole analytique (minéralisation et analyse chimique) ou auprès d'instances européennes (IRMM, JRC, NILU-EMEP...). De ce fait, l'organisation d'exercices de comparaison inter-laboratoire (CIL) pour la mesure des métaux réglementés tous les deux ans doit se poursuivre afin de pérenniser les progrès accomplis par les participants des exercices précédant et de permettre à de nouveaux laboratoires de s'auto-évaluer. La prochaine aura lieu en 2017.
- L'étude des sources de PM<sub>10</sub> tend à se généraliser afin de répondre à la problématique des dépassements de seuils et de valeurs limites, dépassant ainsi le seul intérêt de la surveillance des teneurs en polluants réglementés. La mise en œuvre de protocoles largement utilisés et validés faisant intervenir des traceurs particuliers (HAP, métaux, ions, carbone organique et élémentaire ...), des traitements statistiques de données (PMF, CMB) ou des rétro-trajectoires apparaît comme nécessaire. La poursuite de ces études sur des sites CARA semble donc une voie à privilégier en attendant les

conclusions des travaux de normalisation européens dans ce domaine (*WG44 : Source Apportionment*).

D'autre part, le développement d'instruments de mesure en continu sur site de la spéciation chimique (Aethalomètre, ACSM, Analyseur automatique XRF) doit être suivi avec intérêt. En effet, grâce à leur vitesse d'acquisition, ils devraient permettre de mieux contraindre les phénomènes de formation/transformation ou de transport rapides des PM<sub>10</sub> et de fournir des informations précieuses sur les sources plus rapidement que les méthodes d'analyses classiques en différées. Les analyseurs de métaux automatiques par Fluorescence X actuellement sur le marché présentent un intérêt pour l'identification de sources de particules en parallèle des ACSM et Aethalomètres actuellement déployés par plusieurs AASQA. Une note technique à ce sujet a été mise en ligne sur le site LCSQA en juin 2016. Les essais de terrains sont toutefois encore peu nombreux pour évaluer correctement le potentiel de ce type d'instrument au niveau des AASQA et un nouveau test est donc programmé en 2017.

## 7. REFERENCES

---

- Aas W., L. Y. Alleman, E. Bieber, D. Gladtko, J.-L. Houdret, V. Karlssone and C. Monies. (2009) Comparison of methods for measuring atmospheric deposition of arsenic, cadmium, nickel and lead, *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 1276-1283.
- ATSDR (2012). "Toxicological profile for chromium" U.S. Department of Health and Human Services.
- CIRC (2012). A review on human carcinogens. Vol 100C. Arsenic, metals, fibers and dusts.
- Gerboles M., D. Buzica, R.J.C. Brown, R.E. Yardley, A. Hanus-Illyar, M. Salfinger, B. Vallant, E. Adriaenssens, N. Claeys, E. Roekens, K. Sega, J. Jurasovi, S. Rychlik, E. Rabinak, G. Tanet, R. Passarella, V. Pedroni, V. Karlsson, L. Alleman, U. Pfeffer, D. Gladtko, A. Olschewski, B. O'Leary, M. O'Dwyer, D. Pockeviciute, J. Biel-Cwikowska, J. Tursic (2011) Interlaboratory comparison exercise for the determination of As, Cd, Ni and Pb in P<sub>M10</sub> in Europe, *Atmospheric Environment*, 45, 3488-3499.
- INERIS (2005). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Chrome et ses dérivés." INERIS –DRC-01-05590-00DF253.doc.
- INERIS (2010). Action substance : chrome hexavalent. n°DRC-09-104007-13140A.
- Mandiwana K. L., Nikolay Panichev, Tabby Resane. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 379–382.
- Mar S.S., Masanori Okazaki. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer *Microchemical Journal* 104 (2012) 17–21.
- Melaku S., Richard Dams, Luc Moens. Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction *Analytica Chimica Acta* 543 (2005) 117–123
- Melaku S., Vernon Morris, Dharmaraj Raghavan, Charles Hosten Seasonal variation of heavy metals in ambient air and precipitation at a single site in Washington, DC, *Environmental Pollution* 155 (2008) 88-98.
- OMS (2011). Guidelines for drinking-water quality.

- Waked A., O. Favez, L. Y. Alleman, C. Piot, J.-E. Petit, T. Delaunay, E. Verlinden, B. Golly, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo, and E. Leoz-Garziandia (2014) Source apportionment of PM10 in a North-Western Europe regional urban background site (Lens, France) using Positive Matrix Factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3325-3346.

## 8. GLOSSAIRE

---

<b>Abréviations</b>	<b>Libellés</b>
PMF	Positive Matrix Factorization
ACSM	Aerosol Chemical Speciation Monitor

## 9. LISTE DES ANNEXES

---

Annexe	Titre
Annexe 1	Fiche LCSQA

## ANNEXE 1

### FICHE LCSQA - SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION

---

#### Contexte de l'étude :

Ces études dont certaines sont pérennes s'inscrivent dans le cadre d'un support technique auprès des AASQA et de la fiabilisation de la chaîne de mesure pour la surveillance des 4 métaux réglementés dans les PM<sub>10</sub> et dans les dépôts atmosphériques. Cela passe par la fourniture aux AASQA de filtres vierges en fibre de quartz testés préalablement pour leur teneur en métaux, la mise en œuvre de CIL, de conseils au cas par cas sur les problèmes de prélèvement ou d'analyse des métaux réglementés ou l'extension de la surveillance à d'autres métaux non réglementés. De façon plus prospective, ces travaux portent également sur l'identification des sources de pollution en PM<sub>10</sub> en se basant sur la méthodologie du programme CARA.

Poursuite de travaux menés depuis 1998 sur ce thème.

#### Objectifs de l'étude :

- Action 1 : Veille technologique, validation et fourniture de filtres en quartz, aux AASQA
- Action 2 : Comparaison inter-laboratoire portant sur l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub>
- Action 3 : Participation au programme CARA (analyses des métaux et interprétation des données)

#### Description technique de l'étude :

##### ➤ Action 1 : Validation et fourniture de filtres en quartz aux AASQA

Cette action pérenne entreprise depuis le début de la surveillance des métaux réglementés en France consiste à acheter des filtres vierges en fibre de quartz par lot (environ 4000 filtres) de marque Pall et Whatman GE. Ces filtres sont testés préalablement selon la norme NF EN14902 (2005) afin d'évaluer leur contamination en métaux et de tester l'homogénéité des lots. Une fois validés, les filtres sont transmis aux AASQA qui en font la demande pour la surveillance des métaux réglementés sur l'ensemble du territoire. Ce travail s'inscrit dans la fiabilisation de la chaîne de mesure et permet d'assurer un suivi sur l'homogénéité des filtres utilisés par les AASQA et de leur fournir une assurance qualité vis-à-vis des mesures effectuées par les différents laboratoires d'analyses.

##### ➤ Action 2 : Comparaison inter-laboratoire (CIL) portant sur l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub>

Il s'agit d'une action pérenne effectuée tous les deux ans depuis 2003 permettant d'évaluer la capacité d'analyse des différents laboratoires intervenant au niveau français pour l'analyse des métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) dans les PM<sub>10</sub>.



Ce travail est effectué depuis plusieurs années en collaboration avec le LNE qui fournit des solutions de référence de concentrations connues en métaux ajustées aux teneurs généralement rencontrées dans les PM<sub>10</sub> (une solution artificielle à teneur basse et une solution contenant une matrice de filtre à teneur haute). Comme en 2013, les laboratoires recevront également des filtres de référence certifiés produits par le LNE à partir de dépôt de cendres sur des filtres en fibre de quartz qui permettront une meilleure estimation de la justesse des mesures effectuées selon la norme EN 14902 (AFNOR : X43-026)

Mines Douai est chargé du prélèvement et de la fourniture de 4 filtres de PM<sub>10</sub> d'un site urbain avec des concentrations en métaux variables permettant d'évaluer la capacité des laboratoires à mesurer des échantillons réels. Ils sont accompagnés de 10 filtres vierges en quartz afin de déterminer les limites de quantifications des laboratoires participants.

Lors de chaque CIL, une dizaine de laboratoires participent volontairement à ces essais en appliquant leur procédure habituelle (minéralisation + analyse) afin :

- d'évaluer leurs résultats au regard des critères de qualité de la 4<sup>ème</sup> directive européenne,
- de valider la justesse des mesures en fonction de la méthodologie mise en œuvre,
- d'identifier les sources d'erreurs et les points d'amélioration sur les étapes de minéralisation et d'analyses,
- d'estimer les incertitudes de mesure selon le fascicule de documentation (AFNOR FD X43-070-8).

Ces résultats sont nécessaires pour permettre aux AASQA d'effectuer un choix avisé de leurs laboratoires d'analyse vis-à-vis de critères techniques objectifs.

Les laboratoires qui le souhaitent auront la possibilité d'étendre leur comparaison inter-laboratoire à des métaux non réglementés tels que le V, Cu, Fe, Mn, Cr, Tl, Sb.

### ➤ **Action 3 : Caractérisation des principales sources de PM<sub>10</sub> sur certains sites du programme CARA**

Caractérisation chimique des métaux, métalloïdes et éléments majeurs en vue de l'identification des sources de PM<sub>10</sub> sur des sites du programme CARA (Roubaix, Lens, Revin, Rouen, Nogent, Strasbourg et Grenoble).

Mise en œuvre de modèles de type source-récepteur (Positive Matrix Factorization-PMF 5.0) afin d'évaluer la contribution relative des sources de particules en lien notamment avec les périodes de dépassement des valeurs limites.