

**ECOLE DES MINES DE DOUAI**  
**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**Etude n°2**

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

**Antoine ROBACHE, François MATHE et Jean-Claude GALLOO**  
avec la collaboration technique de  
**Benoît HERBIN et Bruno MALET**  
**Décembre 2003**



# SOMMAIRE

<b>Résumé .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Filtres vierges.....</b>	<b>4</b>
1.1 Contrôle des filtres.....	4
1.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz.....	4
1.3 Veille des filtres du marché .....	5
<b>2 Campagne de comparaison inter-laboratoires.....</b>	<b>6</b>
<b>3 Analyses par techniques physiques.....</b>	<b>7</b>
3.1 Analyses par PIXE .....	7
3.2 Analyses par Fluorescence X.....	10
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>13</b>
<b>Annexe 1 : Questionnaire préparatoire de la campagne de comparaison inter-laboratoires .....</b>	<b>15</b>
<b>Annexe 2 : Rapport de la comparaison inter-laboratoires .....</b>	<b>21</b>



## Résumé de l'étude n°2 du rapport d'activités 2003 de l'EMD

Etude suivie par : Antoine ROBACHE

☎ 03 27 71 26 24

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

En 1999, la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb dans l'aérosol atmosphérique était initiée au plan national avec la participation de cinq Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air. Depuis, cette mesure a été étendue et est pratiquée par la majorité des AASQA (au moins de façon ponctuelle).

Dans ce cadre, et en préparation de l'adoption de la future directive européenne qui précisera les modalités de surveillance de As, Cd et Ni dans les particules, les objectifs de l'Ecole des Mines sont d'assurer des opérations visant à garantir la qualité des résultats et de réaliser une veille technologique sur les nouvelles techniques analytiques susceptibles de réduire les coûts d'analyse.

Durant l'année 2003, les travaux suivants ont été réalisés :

- Fourniture de filtres vierges. Nous commandons des filtres en fibre de quartz, par lots, et contrôlons leurs caractéristiques chimiques, avant de les redistribuer aux AASQA. En 2003, 1800 filtres ont été distribués vers les AASQA. En parallèle, nous étudions les filtres présents sur le marché de manière à pouvoir pallier un éventuel manquement de la part de notre fournisseur principal.
- Organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires. Nous avons mis au point une méthode qui nous permet de prélever 12 filtres présentant les mêmes concentrations en métaux. Trois filtres sont analysés à l'EMD pour un contrôle d'homogénéité. Les neuf autres sont disponibles pour réaliser des exercices de comparaison inter-laboratoires. Le premier exercice a eu lieu cette année. Sept laboratoires y ont participé. Pour quatre laboratoires, tous les résultats (quatre éléments pour trois échantillons) ont été jugés satisfaisants. Un seul laboratoire montre un nombre important de résultats non satisfaisants.
- Essais d'analyses par techniques physiques. Les techniques dites physiques présentent l'intérêt de permettre l'analyse des échantillons directement sous forme solide. Leur principal inconvénient réside dans des limites de détection relativement élevées. En 2003, deux techniques ont été comparées à l'ICP-MS : le PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) et la Spectrométrie de Fluorescence X dispersive en énergie. Les deux techniques ont montré des résultats cohérents avec l'ICP-MS, mais la problématique reste de trouver un support de collecte adapté à une analyse de surface (avec une faible rugosité) et permettant un prélèvement suffisamment long pour collecter assez de matière pour les analyses. Si nous ne trouvons pas de nouveaux supports de collecte, ces deux techniques restent peu appropriées pour l'analyse de As et Cd.



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

Dans le cadre d'une modification 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.

Un groupe de travail européen a été formé pour rédiger une norme décrivant une méthode de référence pour la mesure de ces métaux. Cette norme inclut la mesure du plomb. 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 phase pilote dont les objectifs 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 enseignements de cette phase pilote ainsi que les travaux métrologiques de l'EMD sont présentés dans nos rapports d'activité 1999, 2000, 2001 et 2002. L'opération pilote de mesure des métaux lourds est achevée et la mesure des métaux lourds est maintenant développée sur un nombre croissant de sites et de réseaux sur l'ensemble du territoire français.

Les travaux actuellement menés à l'EMD visent à :

- assurer l'homogénéité et la justesse des mesures réalisées par l'ensemble des AASQA (conseils aux réseaux, test et distribution de filtres vierges en fibre de quartz, élaboration de filtres de comparaison).
- optimiser les méthodes de mesures employées (prélèvement et techniques d'analyse).

Ces travaux se développent en 2003 sous les formes suivantes :

- la distribution de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée,
- l'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires,
- le test d'une fluorescence X dispersive en énergie et la poursuite des tests d'analyse par PIXE (Proton Induced X-Ray Emission).

## 1 FILTRES VIERGES

Les particules sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour analyse. La qualité des filtres est un facteur important de la méthode de mesure. Les filtres contiennent généralement des teneurs en métaux qui peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement crucial pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les média filtrants peuvent être plus importantes que les teneurs prélevées dans l'air ambiant. Le rôle de l'EMD dans le choix des filtres se décline suivant deux actions : le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz, une veille des filtres existants sur le marché.

### 1.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse que la qualité des filtres est homogène dans un même lot de fabrication, les filtres que nous utilisons fréquemment (notamment ceux qui sont distribués aux AASQA) sont achetés par lots de fabrication. Une commande correspond généralement à 1000 ou 1500 filtres et est issue d'un même lot de fabrication. Des contrôles sont réalisés avant l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres.

Ces contrôles sont réalisés en prélevant de façon aléatoire un minimum de sept filtres vierge qui sont préparés et analysés suivant notre procédure classique d'analyse : extraction par minéralisateur micro-ondes en milieu  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  avant analyse par ICP-MS.

### 1.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

Les filtres fournis aux AASQA sont des filtres Whatman de type QMA. Ils ont été choisis pour leurs qualités de pureté chimique et de tenue mécanique. A ce jour, quatre lots de filtres ont été achetés et ont été ou sont distribués. Depuis le mois de mai 2003, les filtres sont accompagnés d'une lettre résumant les teneurs mesurées à l'EMD. En 2003, 1800 filtres ont été distribués.

Ces teneurs sont rappelées, par lot de fabrication, ci-après. Sont indiquées la teneur moyenne mesurée dans les filtres, la limite de détection de la technique analytique et la limite de détection de la méthode. Ce dernier indicateur est calculé sur la base de trois fois l'écart type sur les résultats d'analyse des filtres vierges. Il reflète principalement les variations des teneurs élémentaires induites par les filtres.

- Lot A934229, distribué entre septembre 2001 et novembre 2002.

Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz QMA - lot A934229

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD <sub>techn.</sub>	< LD <sub>techn.</sub>	< LD <sub>techn.</sub>	< LD <sub>techn.</sub>
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	3	3	20	45
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	3	3	33	45

- Lot C1120487, distribué entre octobre 2002 et mars 2003.

Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz QMA- lot C1120487

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	< LD <sub>techn.</sub>	17,7	11,3
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	0,45	0,35
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	1,8	0,6	23,4	9,2



- Lot D1293396, distribué depuis avril 2003.

**Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz QMA - lot D1293396**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	2	0,4	61	16
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	0,45	0,35
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	1,6	1,2	16	20

- Lot D1320637, distribué depuis le mois d'octobre 2003. Pour des raisons de pannes à répétition de notre instrument d'analyse, ces filtres n'ont pu être contrôlés. Les résultats du contrôle seront fournis aux AASQA dès la normalisation de la situation.

NB : la différence de limite de détection reportée pour la technique analytique entre le premier lot et les deux suivants correspond à un changement de technique d'analyse (passage de l'ICP-AES à l'ICP-MS).

### 1.3 Veille des filtres du marché

#### 1.3.1 Essais de nouveaux types de filtres

Afin de pallier de mauvaises surprises telles que la dégradation de la qualité d'un modèle de filtres (comme cela s'est produit pour les filtres Zefluor de marque Gelman), nous poursuivons nos investigations dans la recherche de filtres alternatifs. Deux modèles ont été testés : un filtre en fibre de quartz (QAT-UP, Gelman) et un filtre en nitrate de cellulose (Sartorius, taille de pores 0,8 µm). Les résultats de ces tests (tableaux 4 et 5) montrent que ces modèles de filtres peuvent être utilisés pour la surveillance des métaux. D'un point de vue pratique, il faut cependant noter que les filtres Gelman QAT-UP restent plus délicats d'utilisation que les filtres Whatman QMA, car leur tenue mécanique est moins bonne. Du point de vue du prélèvement, les filtres en nitrate de cellulose se comportent de façon similaire aux filtres membrane et colmatent généralement au bout de 1 à 2 jours de prélèvement.

**Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz QAT-UP (Gelman)**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD <sub>techn.</sub>	< LD <sub>techn.</sub>	15	5
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	0,45	0,35
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	3	3	25	10

**Tableau 5 : Filtres vierges en nitrate de cellulose (Sartorius)**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD <sub>techn.</sub>	< LD <sub>techn.</sub>	39	2,6
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	0,45	0,35
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,4	0,3	10	2,8

### 1.3.2 Nouveaux tests des filtres Zefluor (Gelman)

L'utilisation des filtres Zefluor a été conseillée dès la phase pilote pour la réalisation de prélèvements journaliers. Ils présentait des qualités chimiques très bonne et induisait des pertes de charge relativement faibles pour une membrane Teflon. Dans le courant de l'année 2003, Gelman a changé le procédé de production de ces filtres, ce qui s'est traduit par :

- le changement des intercalaires qui sont devenus bleu foncé,
- de fortes contaminations, notamment en Ni.

Suite à des réclamations répétées, Gelman a de nouveau changé son mode de production en 2003. Les Zefluor sont désormais disponibles avec des intercalaires blancs. Nous avons réalisé un test préliminaire de cette nouvelle production, dont les résultats sont dans le tableau 6.

**Tableau 6 : Filtres vierges en Téflon Zefluor (Gelman)**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD <sub>techn.</sub>	< LD <sub>techn.</sub>	6	< LD <sub>techn.</sub>
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	2	1,5	4,5	3,5
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	5	1,5	29	3,5

Ces essais ont été réalisés dans des conditions particulières, puisque ces analyses n'ont pas été effectuées par l'opérateur habituel et que les échantillons ont été dilués dix fois par rapport à notre procédure. La dilution explique les limites de détection plus élevées que dans les essais précédents. Les teneurs moyennes dans les filtres sont de nouveau faibles. Les limites de détection semblent relativement élevées, par rapport à ce que nous pourrions attendre de filtres en Téflon, mais sont à confirmer par une analyse dans nos conditions habituelles.

## 2 EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES

Devant le nombre croissant de laboratoires réalisant les analyses de métaux pour les AASQA (à ce jour plus de dix), il devient primordial de contrôler la qualité des analyses réalisées afin de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus. A l'heure actuelle, des contrôles sont déjà réalisés à travers l'analyse de filtres vierges et d'un matériau certifié de référence (MCR). Ces contrôles voient leurs limites :

- il serait très facile à un laboratoire mal intentionné de se procurer le certificat d'analyse du MCR,
- le MCR se trouve sous forme de poudre en vrac et non sous forme de poussières impactées sur un filtre. Il est difficile de projeter les résultats obtenus sur ce MCR pour juger de l'efficacité de la méthode de mise en solution sur un échantillon de particules prélevées sur filtre.

Pour pallier à ces difficultés, nous avons proposé d'organiser un exercice de comparaison inter-laboratoires.

La difficulté de l'opération réside dans l'obtention de filtres équivalents, chargés avec des particules environnementales. Sous l'impulsion de la commission européenne, un essai a déjà eu lieu dans le but d'obtenir une centaine de filtres équivalents afin de réaliser un MCR. Cette opération a été un échec pour faute d'homogénéité entre

les quantités de poussières prélevées sur les différents filtres. Notre projet est moins ambitieux. Nous prélevons douze filtres en parallèle dans un but non pas de fabriquer un MCR, mais de les utiliser dans des campagnes de comparaison inter-laboratoires. Les travaux réalisés à ce jour portent sur le contrôle de l'homogénéité des filtres prélevés et la réalisation d'un exercice de comparaison.

Notre capacité de production est de neuf filtres par période de prélèvement. En mars 2003, un appel à participation a été lancé aux laboratoires d'analyse via les AASQA. Suite à cet appel, sept laboratoires ont participé à un exercice de comparaison. Ces laboratoires sont l'Inesco Chimie (Poitiers), l'Institut Européen de l'Environnement de Bordeaux, le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire de Rouen, Micropolluants technologies (Thionville), l'UMEG (Karlsruhe, Allemagne) et les laboratoires Wessling (Lyon). Chaque laboratoire a analysé trois filtres empoussiérés et deux filtres vierges.

Les travaux liés à la préparation (tests d'homogénéité) et au déroulement de cet exercice de comparaison sont décrits en Annexe 2

Les résultats de cette opération sont encourageants. Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, la majorité des laboratoires a montré des résultats satisfaisants à très satisfaisants. Un seul laboratoire a présenté des résultats non satisfaisants sur trois des quatre éléments.

Un des enseignements de cette campagne, si nous la répétons est la nécessité de prévoir des échantillons contenant des concentrations métalliques plus élevées afin de tester dans de bonnes conditions les laboratoires désirant travailler uniquement sur des échantillons hebdomadaires. Pour cela, deux pistes sont envisagées : allonger le temps de prélèvement ou/et se placer à proximité d'un émetteur important.

### **3 ANALYSES PAR TECHNIQUES PHYSIQUES**

Grâce à leurs limites de détection très basses, les techniques d'analyse d'échantillons sous forme liquide (Absorption atomique Four, ICP-MS) sont les techniques les plus appropriées pour la mesure des métaux dans les particules atmosphériques. Elles nécessitent un travail important de préparation de l'échantillon et entraînent des coûts élevés ainsi qu'un risque de contamination ou de perte d'échantillons.

Les techniques permettant d'analyser directement les échantillons sous forme solide sont actuellement peu utilisées en Europe. Le principal obstacle à leur développement est un manque de sensibilité. Nous réalisons une veille technologique afin de surveiller si de nouvelles perspectives apparaissent suite au développement de l'instrumentation d'analyse physique. Deux pistes sont actuellement à l'étude : le PIXE et la fluorescence X dispersive en énergie.

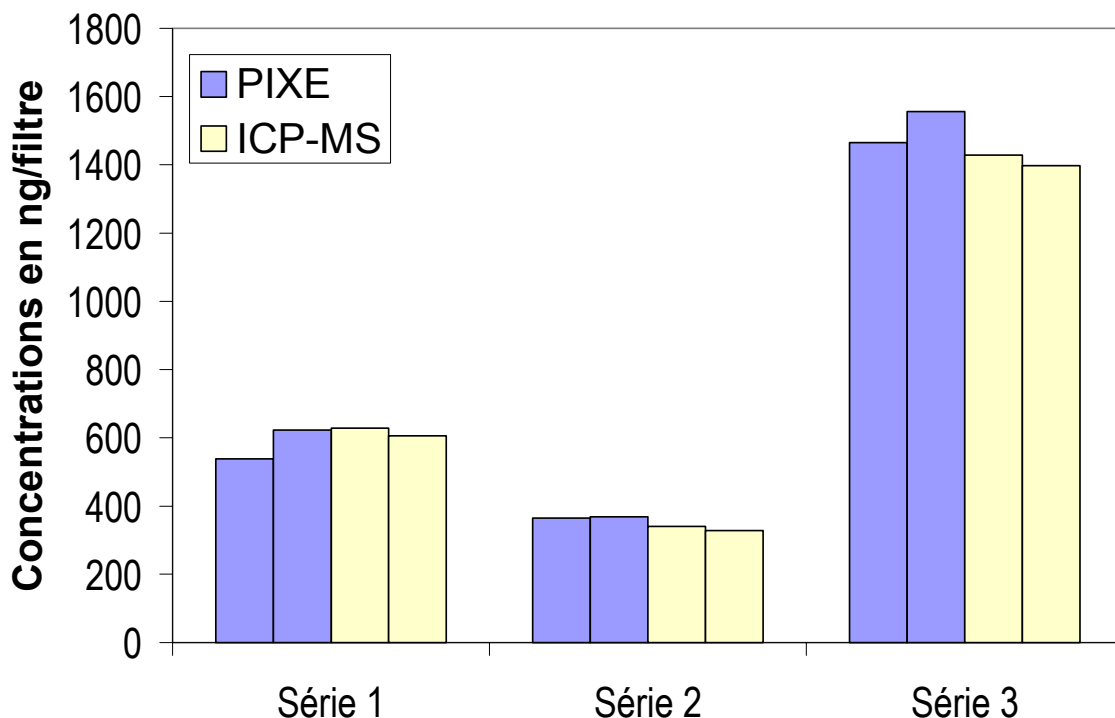
#### **3.1 Analyses par PIXE**

Le PIXE est une technique pour laquelle nous avons déjà engagé des travaux en 2002. Une comparaison entre les techniques PIXE et l'ICP-MS a été réalisée sur sept échantillons environnementaux. Les résultats obtenus sont encourageants (bonne corrélation entre les deux techniques, notamment pour le plomb), mais laissent aussi apparaître des problèmes (biais systématique entre ICP-MS et PIXE, membranes en polycarbonates utilisées pour les prélèvements PIXE induisant des

colmatages lors du prélèvement...). Les résultats détaillés de cette étude, ainsi qu'une description de la technique PIXE sont présentés dans notre rapport d'activité 2002.

En 2003, nous avons poursuivi cette étude. Afin de réduire les paramètres pouvant conduire à un biais dans la comparaison, nous avons choisi un support commun de prélèvement pour les analyses PIXE et ICP-MS (filtres en nitrate de cellulose). Trois séries d'échantillons ont été prélevés à l'aide d'un préleveur Speciation 2300 fabriqué par Rupprecht et Patashnick. Chaque série d'échantillons est constituée de quatre filtres empoussiérés prélevés en parallèle. La durée des prélèvements était de 24 h, ce qui représente  $14,4 \text{ m}^3$ . Cette durée est limitée par les problèmes de colmatage. Les quantités de métaux recueillies se sont avérées faibles et n'ont pas permis d'analyse quantitative des éléments As et Cd par PIXE. Les graphiques 1 et 2 présentent la comparaison des concentrations en Pb et Ni mesurées par PIXE et par ICP-MS.

Les résultats obtenus sur le plomb sont très cohérents. On observe une bonne répétabilité pour chaque technique sur les deux répliqués. Les concentrations moyennes mesurées par PIXE et par ICP-MS montrent, pour chaque prélèvement, des écarts inférieurs à 10 %. Les concentrations moyennes des teneurs mesurées par chaque technique sur l'ensemble des échantillons diffèrent de moins de 4 %. Ce résultat est en véritable amélioration par rapport à celui obtenu en 2002 où l'on pouvait relever un écart systématique de 30 % entre les deux techniques.



**Graphique 1 : Analyse de Pb par PIXE et par ICP-MS**

Les résultats obtenus pour Ni sont moins concluants. Deux difficultés ont été rencontrées pour l'analyse de cet élément :

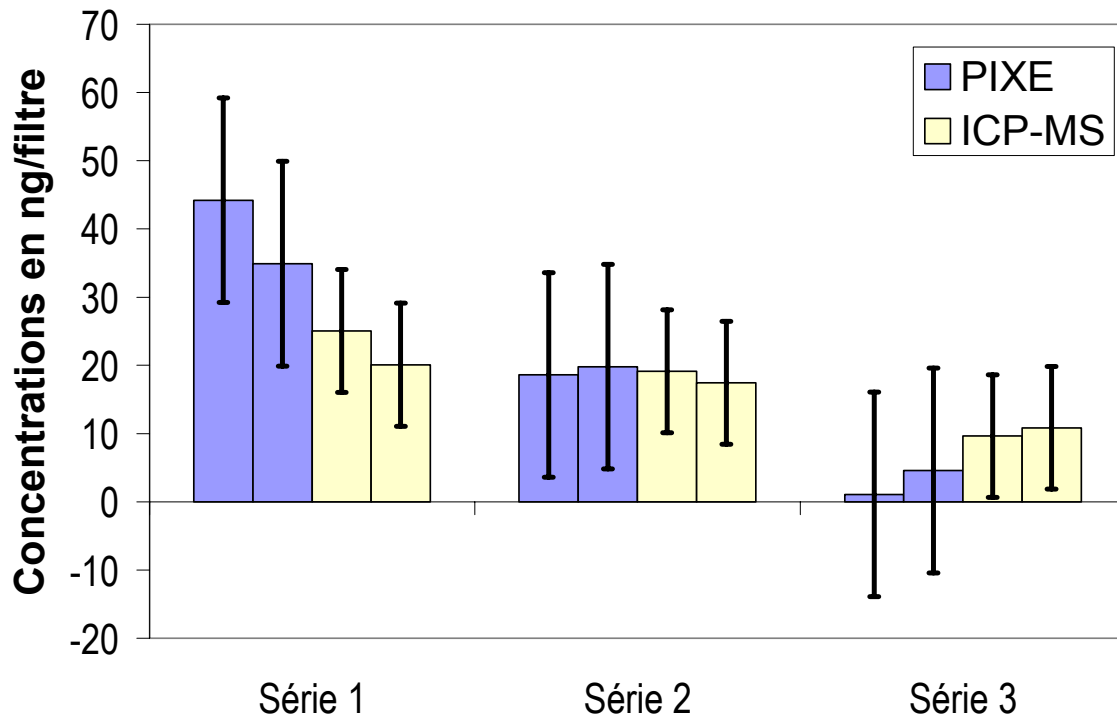
- la quantité de nickel apportée par le filtre est importante par rapport à celle

contenue dans les particules atmosphériques. Elle représente de 60 à 80 % de la quantité totale mesurée.

- Les concentrations dans les particules sont faibles vis à vis des incertitudes de mesure.

Afin d'essayer d'estimer l'incertitude sur nos analyses, nous avons calculé les limites de détection des deux méthodes d'analyse utilisées. Pour chaque méthode, nous avons utilisé l'écart type sur l'analyse d'une série de filtres vierges que nous avons élargi avec un coefficient de Student (multiplication par trois). Aux faibles teneurs analysées, la limite de détection est un bon estimateur de l'incertitude de mesure. Nous avons reporté les limites de détection sous forme de moustaches sur le graphique 2.

Le recouvrement des incertitudes nous pousse à conclure que nous ne détectons pas de différence entre les concentrations mesurées par PIXE et par ICP-MS. En ce qui concerne les incertitudes, il faut ajouter que la première mesure par PIXE sur la première série a été réalisée sur une surface réduite et doit probablement être associée à une incertitude plus grande que celle représentée.



**Graphique 2 : Analyse de Ni par PIXE et par ICP-MS**

La conclusion générale de ces tests est la comparabilité des mesures entre le PIXE et l'ICP-MS, mais aussi la difficulté d'obtenir des échantillons avec des quantités de métaux suffisantes pour réaliser une comparaison fiable pour les trois éléments As, Cd et Ni.

Le problème sur lequel nous butons à l'heure actuelle est le choix d'une membrane adaptée au prélèvement des particules suivant la norme EN12341 et à l'analyse par PIXE. Les supports adaptés aux analyses PIXE sont réduits. Nous pouvons recenser les membranes en polycarbonate et les membranes en acétate ou nitrate de

cellulose. Pour ces types de média filtrants, il faut choisir de petites tailles de pores de manière à respecter les 99,5 % d'efficacité de captage pour les particules de 0,3  $\mu\text{m}$  qui sont requis par la norme EN 12341. Ces faibles tailles de pores nous conduisent à un colmatage rapide des membranes qui implique le prélèvement de quantités de métaux limitées. Ainsi nous sommes rapidement conduit aux limites de détection des techniques d'analyse.

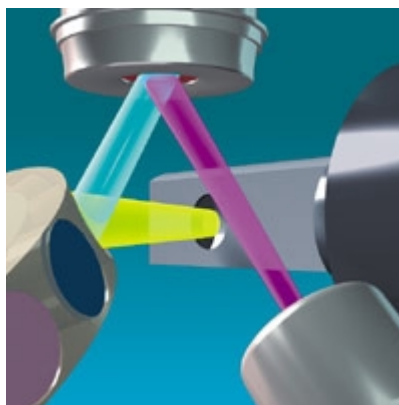
### 3.2 Analyses par Fluorescence X

La Spectrométrie de Fluorescence X (SFX) est une technique séduisante pour l'analyse de la composition élémentaire des particules, puisqu'elle offre l'avantage de ne pas nécessiter de préparation préalable des échantillons. Par contre, des essais réalisés en 2000 avec un spectromètre de Fluorescence X dispersif en longueur d'onde ont montré un manque de sensibilité pour l'analyse des éléments As et Cd dans les particules atmosphériques.

Pourtant, la spectrométrie de Fluorescence X est largement utilisée aux Etats-Unis pour l'étude des particules. Une différence de concept existe entre les spectromètres utilisés dans les études réalisées outre Atlantique et celles réalisées en Europe. Les premières utilisent des spectromètres dont le principe est basé sur une dispersion des rayonnements X en énergie, tandis que les secondes utilisent des spectromètres dont le principe est basé sur une dispersion en longueur d'onde.

Afin d'étudier la possibilité de mesurer les éléments As, Cd, Ni et Pb par Fluorescence X, nous nous sommes intéressés à un spectromètre dispersif en énergie commercialisé par PANalytical depuis 2003.

Le principe de cet instrument est schématisé dans le graphique 3. Un rayonnement X est émis d'un tube en Gadolinium vers une cible (rayonnement jaune). Cette cible est constituée d'un métal qui est adaptable en fonction de l'élément à analyser de manière à obtenir une excitation optimale de l'échantillon. Plusieurs cibles sont montées sur une tourelle et peuvent être inter-changées. Le rayonnement est ensuite dirigé vers l'échantillon (rayonnement bleu). Le rayonnement issu de l'échantillon (rayonnement rose) est capté par un détecteur en Germanium ou en Silicium. Le détecteur a pour rôle de discriminer les photons en fonction de leur énergie et de les compter. L'avantage du système présenté est de polariser le rayonnement X. Cette polarisation permet de supprimer du rayonnement transmis la contribution du bruit de fond engendré par le tube à rayon X de manière à ce que le détecteur ne la voit pas. La diminution du bruit de fond permet de diminuer les limites de détection.



Graphique 3 : Principe de la spectrométrie de Fluorescence X dispersive en énergie

Les performances annoncées par PANalytical sont exprimées en termes de limites de détection dans le tableau 7. Elles sont accompagnées des valeurs limites ou seuils d'évaluation annoncés pour la surveillance dans le cadre de la directive européenne en cours d'élaboration.

**Tableau 7 : Limites de détection de la spectrométrie de Fluorescence X dispersive en énergie**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>LD (ng/filtre)</i>	20	110	20	60
<i>LD (ng/m<sup>3</sup>) pour 24 m<sup>3</sup></i>	0,8	4,6	0,8	2,5
<i>LD (ng/m<sup>3</sup>) pour 168 m<sup>3</sup></i>	0,1	0,7	0,1	0,4
<i>Valeur limite ou seuil d'évaluation (ng/m<sup>3</sup>)</i>	6	5	20	500

Selon les critères retenus par la norme européenne qui est en cours d'élaboration, la méthode utilisée pour la mesure des métaux doit atteindre une limite de détection inférieure ou égale au dixième des seuils à surveiller. Un prélèvement journalier de 24 m<sup>3</sup> permet d'atteindre ces limites pour As, Ni et Pb. Par contre, pour la surveillance de Cd, il faut envisager un prélèvement sur 7 jours.

Sur ces bases, nous allons réalisé des essais sur des échantillons prélevés sur filtres en fibre de quartz pendant 7 jours. Deux échantillons ont été prélevés et envoyés, ainsi que sept filtres vierges, à PANalytical pour analyse, puis ont été analysés par ICP-MS pour comparaison.

Comme il n'a pas été possible d'étalonner le spectromètre de Fluorescence X (pour des raisons de disponibilité réduite de l'appareil), les résultats d'analyse sont exprimés en intensité et directement comparés aux concentrations mesurées par ICP-MS. Les résultats des deux instruments sont présentés dans les tableaux 7 et 8. Ils sont exprimés en cps/mA et en ng/filtre, respectivement pour la Fluorescence X et l'ICP-MS. Les échantillons sont appelés Ech. X pour les filtres empoussiérés et BI. X pour les filtres vierges.

**Tableau 8 : Résultats d'analyse par ICP-MS des échantillons pour comparaison avec la SFX (ng/filtre)**

	<i>Ech. 1</i>	<i>Ech. 2</i>	<i>BI. 1</i>	<i>BI. 2</i>	<i>BI. 3</i>	<i>BI. 4</i>	<i>BI. 5</i>
<b>As</b>	480	270	16	12	370	8	41
<b>Cd</b>	247	132	8	7	5	3	3
<b>Ni</b>	1554	586	332	513	192	118	166
<b>Pb</b>	13111	7602	287	203	686	187	214

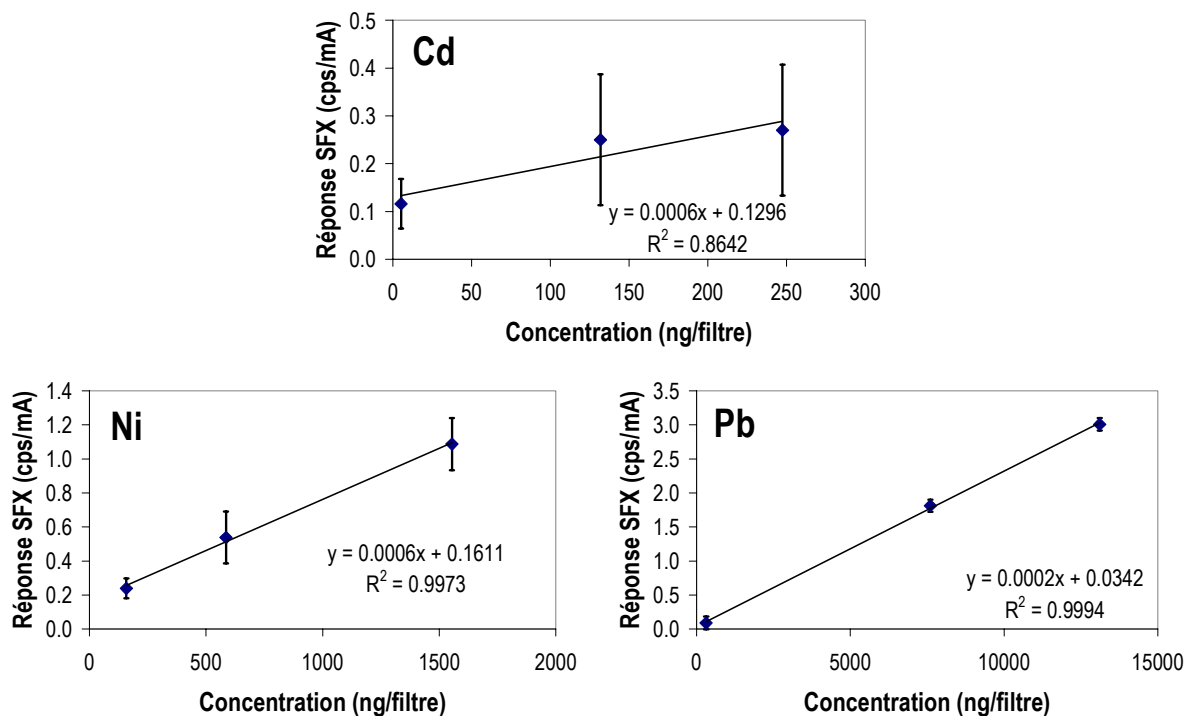
**Tableau 9 : Analyse par SFX des échantillons pour comparaison avec l'ICP-MS (cps/mA)**

	<i>Ech. 1</i>	<i>Ech. 2</i>	<i>BI. 1</i>	<i>BI. 2</i>	<i>BI. 3</i>	<i>BI. 4</i>	<i>BI. 5</i>	<i>BI. 6</i>	<i>BI. 7</i>
<b>As</b>	0	0.000	0.016	0.029	0.006	0.017	0.002	0	0.004
<b>Cd</b>	0.27	0.25	0.141	0.086	0.126	0.045	0.034	0.135	0.137
<b>Ni</b>	1.087	0.538	0.247	0.268	0.216	0.142	0.174	0.212	0.285
<b>Pb</b>	3.007	1.811	0.057	0.051	0.13	0.057	0.1	0.106	0.068

Seuls cinq filtres vierges ont pu être analysés par ICP-MS. Ils révèlent des concentrations élevées. Les échantillons Bl. 2 et Bl. 3 présentent, respectivement pour Ni et As, des concentrations aussi élevées ou presque aussi élevées que les filtres empoussiérés. De manière générale, les concentrations mesurées dans ces filtres vierges sont plus élevées que celles habituellement rencontrées. Comme les analyses réalisées en SFX ne semblent pas montrer de phénomène similaire, nous supposons qu'une contamination est intervenue lors du retour des filtres vers l'Ecole des Mines.

En ce qui concerne les échantillons, le résultat fourni par SFX est une intensité de 0 pour As. Nous nous en étonnons, mais supposons que cet élément n'a pas été détecté dans les échantillons.

Afin de comparer les résultats de l'ICP-MS et de la SFX, nous avons tracé pour Cd, Ni et Pb les intensités issues de la SFX en fonction des concentrations mesurées par ICP-MS (graphique 4). Trois points sont représentés qui correspondent aux deux filtres empoussiérés et à la concentration moyenne sur les filtres vierges. Pour Ni, le calcul de cette moyenne a été réalisé en excluant les échantillons Ech. 1 et Ech. 2. Les moustaches représentent la variabilité ou l'incertitude des mesures en SFX sur les filtres vierges (écart type multiplié par trois). Il est probable que l'incertitude de mesure sur les échantillon soit supérieure à cette variabilité. Malgré le faible nombre de points, une régression linéaire a été tracée pour information.



**Graphique 4 : Comparaison SFX / ICP-MS**

Pour les trois éléments une relation linéaire semble exister. Cette relation demande à être confirmée par un plus grand nombre de mesures, en particulier pour Cd qui présente de fortes incertitudes de mesure.



Cherchons maintenant à évaluer les limites de détection de la SFX. Pour Pb et Ni, elles peuvent être évaluées en utilisant la variabilité de leurs teneurs sur les filtres vierges et en transformant les intensités en ng/filtre à l'aide des coefficients directeurs des droites obtenues ci-dessus. Pour Cd, l'opération paraît aléatoire à cause de l'incertitude sur les mesures et, par conséquent, sur la régression. Par contre, le signal net des échantillons empoussiérés (après soustraction du signal moyen des filtres vierges) est à peu près égal à la variabilité sur les filtres vierges. Nous prendrons comme estimateur de la limite de détection la moyenne de la concentration de ces deux échantillons. Pour le cas de As, la seule chose que nous puissions dire est que la limite de détection semble être supérieur aux concentrations rencontrées dans nos échantillons. Le tableau 8 résume les limites de détection estimées par la SFX et les compare aux exigences européennes pour un prélèvement hebdomadaire (168 m<sup>3</sup>).

**Tableau 10 : Limites de Détection (LD) de la SFX**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>LD SFX (ng/filtre)</b>	< 480	200	250	400
<b>Critère de LD (ng/filtre)</b>	100	85	340	8400

Stricto sensu, seuls Pb et Ni respectent nos critères de limites de détection. L'essai de la SFX a cependant été réalisé dans des conditions précaires (spectromètre en transit dans les laboratoires de PANalytical France). Une étude plus poussée permettrait probablement d'affiner les paramètres et d'obtenir des résultats acceptables pour Cd. Par contre l'élément As semble poser un problème insoluble. Cet essai nous pousse à conclure que la Spectrométrie de Fluorescence X peut certainement fournir des résultats intéressants dans des environnements très pollués, mais qu'elle reste trop peu sensible pour la mesure des métaux, surtout de As, dans un cadre réglementaire.

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques sont maintenant analysés en routine par les AASQA. Nos actions, en 2003, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats à travers :

- le contrôle et la distribution de filtres pour le prélèvement,
- l'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires.

Ces actions sont parallèles à la mesure par les AASQA et nécessitent un suivi dans le temps. La première est déjà effective depuis trois ans. L'exercice de comparaison est une première qui a été réalisée avec succès. Nous proposons de réinvestir les enseignements de cet exercice en le répétant. Cela permettra de contrôler les résultats des laboratoires d'analyse dans le temps et de donner l'opportunité à de nouveaux candidats de faire leurs preuves.

Une partie de développement reste envisageable dans ce domaine. Elle peut prendre deux formes :

- Continuer les efforts engagés dans la recherche d'une technique d'analyse ne nécessitant pas de préparation des échantillons et permettant de réduire les coûts d'analyse. Cette action a été jusqu'à présent infructueuse. Nous restons à l'affût des

évolution des méthodes et techniques d'analyse de manière à pouvoir réagir rapidement si une nouveauté intéressante émerge.

- Etendre la gamme des métaux analysés. Les AASQA exercent naturellement leur surveillance envers les gros émetteurs des éléments As, Cd, Ni et Pb, qui sont les industries. Afin d'assurer leurs constats sur la mise en évidence des sources supposées et/ou d'améliorer leur diagnostic sur l'impact sanitaire des rejets industriels, les AASQA émettent le désir de suivre de nouveaux métaux traceurs des industries ciblées et potentiellement toxiques. Cette extension permettrait, en outre, de commencer à accumuler des données sur une gamme plus large d'éléments, déjà surveillés chez nos voisins européens, et susceptibles d'entrer sous le coup de la réglementation en cas d'évolution des directives européennes.

**ANNEXE 1 : QUESTIONNAIRE PREPARATOIRE DE LA  
CAMPAGNE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES**

## **Questionnaire de préparation de la campagne de comparaison inter-laboratoires pour la mesure des métaux lourds dans les particules atmosphériques**

Dans le cadre d'une directive européenne en cours d'élaboration, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) sont amenées à mesurer quatre métaux lourds (As, Cd, Ni, Pb) dans les particules atmosphériques.

Afin d'assurer l'homogénéité des analyses sur l'ensemble du territoire français, l'Ecole des Mines de Douai réalisera, dans le courant de cette année, une ou deux campagnes de comparaison entre les laboratoires travaillant avec les AASQA. Cette campagne sera menée grâce à des séries de filtres prélevées en parallèle par l'Ecole des Mines de Douai, puis envoyées aux laboratoires.

Une méthode de référence européenne pour la mesure de As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques est en cours de rédaction. Pour aider les laboratoires possédant plusieurs techniques de préparation ou d'analyse des échantillons à remplir ce questionnaire, voici quelques informations sur les techniques préconisées par le projet de norme :

- mise en solution des particules à l'aide d'un minéralisateur micro-ondes en milieu fermé avec un mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène ou acide nitrique / acide fluorhydrique,
- analyse par Absorption Atomique Four ou par ICP-MS.

Ces informations sont données à titre indicatif, il n'est pas nécessaire de s'y conformer pour participer à la campagne de comparaison.

Nous vous remercions de répondre aux questions suivantes.

### **1. Identification**

Nom du laboratoire : .....

Pour quel(s) Association(s) Agréée(s) de Surveillance de la Qualité de l'Air travaillez-vous ? .....

.....

### **2. Comment mettez-vous en solution les échantillons ?**

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

.....

Milieu ouvert ou fermé ? .....

Si vous travaillez en milieu ouvert, utilisez-vous un réfrigérant, travaillez-vous en zone de contamination minimale (hotte à flux laminaire, salle blanche...) ?.....

.....  
.....

Décrivez le programme de chauffage utilisé (chauffage à X °C ou W pendant Y mn...) : .....

.....  
.....  
.....  
.....

Type, marque et volume des acides utilisés ? .....

.....  
.....  
.....  
.....

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

.....  
.....  
.....

Quelle est le volume final de l'échantillon ? .....

**3. Analyse des échantillons**

Quelle(s) technique(s) analytique(s) mettez-vous en œuvre pour chacun des éléments suivants?

As ?.....

.....  
Cd ? .....

.....  
Ni ? .....

.....  
Pb ? .....

.....

#### 4. Performances

Avez-vous participé à des analyses préparatoires réalisées à la demande d'une AASQA à l'aide de filtres vierges et de poussières fournies par l'Ecole des Mines de Douai ? .....

Si oui, pouvez-vous rappeler vos résultats sur ?

① les poussières de référence ?

Masse attaquée (mg)	As ( $\mu\text{g/g}$ )	Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )
Essai 1				
Essai 2				
Essai 3				

② la série de sept filtres vierges (en ng/filtre)?

	As	Cd	Ni	Pb
Moyenne				
Ecart-type				
LD <sup>1</sup>				

<sup>1</sup> LD : Limite de Détection. Pour remplir cette ligne, calculez une estimation de la limite de détection en utilisant trois fois la valeur de l'écart-type obtenue lors de l'analyse des filtres vierges.

Si vous n'avez pas participé à ces analyses préparatoires ou si vous n'avez pas les données nécessaires pour remplir les limites de détection telles que calculées dans le tableau précédent, pouvez-vous donner ?

① La méthode de détermination de vos limites de détection ? .....

.....

.....

.....

.....

.....

② Quelles sont vos limites de détection (en ng/filtre) ?

	As	Cd	Ni	Pb
LD				

Si vous n'avez pas participé à ces analyses préparatoires, utilisez-vous un matériau de référence ou avez-vous déjà participé à une campagne de comparaison inter-laboratoires dans le domaine de l'analyse des métaux dans les particules atmosphériques ? Si oui, quels étaient vos taux de recouvrement par rapport à la valeur de référence pour les éléments As, Cd, Ni et Pb ? .....

.....

.....

.....

.....

.....

**5. Assurance qualité**

Quelles actions mettez-vous en œuvre pour garantir la justesse et la précision de vos résultats ? .....

.....

.....

.....

.....

Quelles actions mettez-vous en œuvre pour garantir l'absence de dérive dans vos résultats ? .....

.....

.....

.....

Quelles actions mettez-vous en œuvre pour garantir l'absence de contamination dans les échantillons ? .....

.....

.....

.....

## 6. 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 le domaine de l'analyse des métaux ?

Précisez : .....

.....  
.....  
.....

## 7. Prix et délais

Quel est votre délai d'analyse pour une série de 30 filtres ? .....

.....

A quel tarif vendez-vous ces analyses aux AASQA ?

Prix de la mise en solution (€ HT) : .....

Prix de l'analyse par élément (€ HT) : .....

.....



**ANNEXE 2 : RAPPORT DE LA COMPARAISON  
INTER-LABORATOIRES**





# Exercice de comparaison inter-laboratoires pour la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques

A. Robache, B. Malet, J-C Galloo  
Ecole des Mines de Douai  
Département Chimie et Environnement  
941, rue Charles Bourseul  
B.P. 838  
59500 Douai Cedex

Novembre 2003



## Table des matières

<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>2.</b>	<b>Préparation des échantillons .....</b>	<b>5</b>
2.1	Principe de préparation des échantillons.....	5
2.2	Description du système de prélèvement.....	6
2.3	Validation de la méthode de prélèvement .....	7
2.3.1.	Prélèvements sur membranes en nitrate de cellulose .....	7
2.3.1.1.	<i>Recherche de valeurs aberrantes</i> .....	7
2.3.1.2.	<i>Homogénéité des groupes de prélèvement</i> .....	7
2.3.1.3.	<i>Homogénéité des échantillons</i> .....	10
2.3.2.	Prélèvements sur filtres en fibre de quartz.....	10
2.3.2.1.	<i>Recherche de valeurs aberrantes</i> .....	10
2.3.2.2.	<i>Homogénéité des groupes de prélèvement</i> .....	10
2.3.2.3.	<i>Homogénéité des échantillons</i> .....	13
2.3.3.	Conclusion .....	13
2.4	Echantillons de l'exercice de comparaison .....	14
<b>3.</b>	<b>Laboratoires participants .....</b>	<b>15</b>
3.1	IANESCO Chimie .....	15
3.2	Institut Européen de l'Environnement de Bordeaux.....	15
3.3	Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris .....	15
3.4	Laboratoire de Rouen.....	16
3.5	MicroPolluants Technologie.....	16
3.6	UMEG (laboratoire allemand).....	16
3.7	Laboratoire Wessling.....	16
<b>4.</b>	<b>Résultats de la comparaison .....</b>	<b>17</b>
4.1	Traitement des résultats.....	17
4.2	Présentation des résultats .....	18
4.2.1.	Analyse des filtres vierges.....	18
4.2.2.	Analyses des filtres chargés .....	18
<b>5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>22</b>
	<b>ANNEXE 1 : Résultats bruts .....</b>	<b>25</b>
	<b>ANNEXE 2 : Z-score calculé hors contraintes réglementaires .....</b>	<b>29</b>



## 1. Introduction

La directive cadre 96/62/EC fixe une contrainte réglementaire à la mesure de certains polluants atmosphériques. Parmi ces polluants, on dénombre les éléments As, Cd, Ni et Pb contenus dans les particules en suspension dans l'air ambiant. La première directive fille (1999/30/EC) et la quatrième (en cours d'élaboration) précisent les modalités d'application de ces mesures. L'objectif est de déterminer des concentrations annuelles en métaux dans l'air ambiant de façon à les comparer à une valeur limite (pour Pb) ou à un seuil d'évaluation (pour As, Cd et Ni). Ces valeurs sont précisées dans le tableau 1 et seront toutes dénommées seuils d'évaluation dans la suite de ce rapport.

**Tableau 1 : Seuils d'évaluation pour les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques**

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Seuil d'évaluation (ng/m<sup>3</sup>)</i>	6	5	20	500

Les concentrations annuelles sont obtenues en moyennant les résultats de mesures réalisées sur un pas de temps plus court. Les directives filles précisent un objectif de qualité à atteindre qui est une incertitude maximale de 25 % pour Pb et de 40 % pour les autres éléments. Cette incertitude est applicable sur chaque mesure individuelle dans le domaine de concentration des seuils d'évaluation.

En France, les mesures de métaux sont réalisées par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Généralement, les AASQA réalisent les prélèvements et sous-traitent la préparation des échantillons et leur analyse à des laboratoires. Actuellement, plus d'une dizaine de laboratoires travaillent avec les AASQA. Devant le nombre de ces laboratoires et afin de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats produits, un exercice de comparaison inter-laboratoires a été réalisé dans le courant de l'année 2003. Ce rapport décrit cette opération en abordant les points suivants :

- la préparation des échantillons de comparaison,
- la présentation des laboratoires participants,
- les résultats de la comparaison.

## 2. Préparation des échantillons

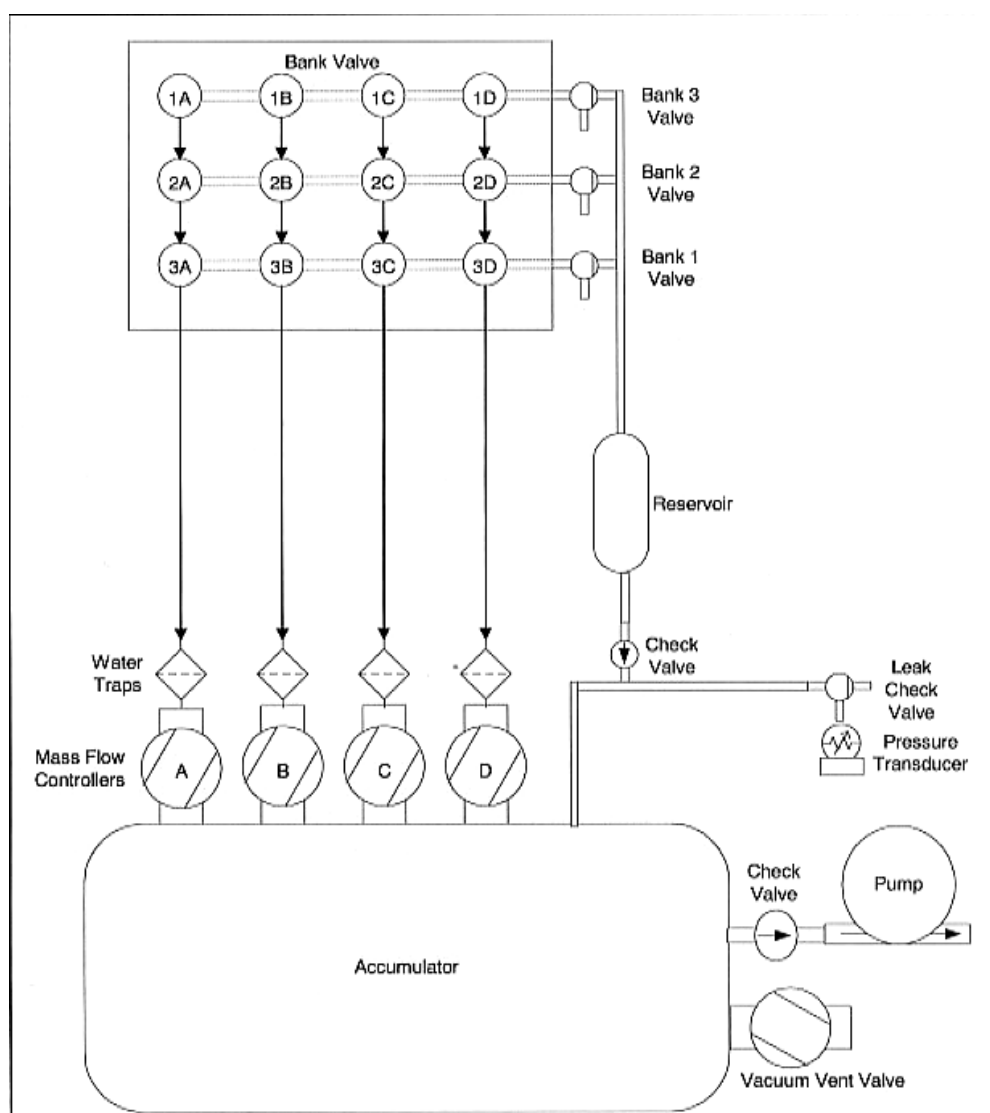
### 2.1 Principe de préparation des échantillons

La fraction PM10 des particules atmosphériques est prélevée en "semi-parallèle" sur douze filtres. Le préleveur utilisé possède douze voies de prélèvement, mais ne permet de prélever que sur quatre voies de façon simultanée. La stratégie adoptée a été de former trois groupes de prélèvement, chacun constitué de quatre voies, et de prélever de façon séquentielle pendant trois minutes avec chaque groupe. Cette opération a été répétée jusqu'à l'accumulation d'une quantité de particules suffisante pour l'analyse. Afin de vérifier l'homogénéité des échantillons prélevés, huit séries de prélèvement ont été analysées intégralement à l'Ecole des Mines. Lors de l'exercice de comparaison inter-laboratoires, un filtre de chacun des trois groupes de prélèvement a été

conservé et analysé à l'Ecole des Mines de manière à établir une traçabilité de l'homogénéité des filtres.

## 2.2 Description du système de prélèvement

Le préleveur est un système fabriqué par Rupprecht et Patashnick (modèle Speciation 2300). Le graphique 1 présente son schéma fluide. Il 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  $10\ \mu\text{m}$  et fonctionnant à un débit nominal de  $10\ \text{L/mn}$ . 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.



Graphique 1 : Schéma de principe de fonctionnement du préleveur Speciation 2300



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 défini trois groupes de quatre canaux. Ces groupes prélèvent successivement avec une période d'alternance de trois minutes : le premier groupe prélève pendant trois minutes, ensuite le second, puis le troisième. L'opération se répète sur la durée totale du prélèvement.

Les filtres prélevés dans un même groupe (sous réserve de l'homogénéité chimique des filtres vierges) sont a priori équivalents, puisque le même volume d'air (contrôlé par régulateur de débit massique) est prélevé simultanément. L'homogénéité des filtres entre groupes est moins évidente, puisque le prélèvement n'est pas simultané. De brusques changements de concentration pourraient entraîner des variations d'un groupe à l'autre.

### 2.3 Validation de la méthode de prélèvement

Afin de contrôler l'homogénéité des filtres entre les différents groupes, mais aussi au sein d'un même groupe, nous avons prélevé des séries de douze filtres que nous avons analysés par ICP-MS après une mise en solution par minéralisateur micro-ondes (milieu fermé) à l'aide d'un mélange acide nitrique / eau oxygénée. Les résultats présentés sont issus de prélèvements réalisés sur deux médias différents : des membranes en nitrate de cellulose et des filtres en fibre de quartz. Deux points particuliers ont été étudiés :

- nous avons vérifié que le prélèvement "semi-séquentiel" n'engendrait pas d'inhomogénéité entre les échantillons des différents groupes de prélèvement,
- une répétabilité a été calculée pour chaque série de prélèvement. Elle englobe à la fois l'inhomogénéité des échantillons et les incertitudes d'analyse. Par conséquent, elle maximise l'incertitude sur l'inhomogénéité des échantillons.

#### 2.3.1. Prélèvements sur membranes en nitrate de cellulose

Quatre séries d'échantillons ont été prélevés sur filtres en nitrate de cellulose (Sartorius - taille de pores 0,8  $\mu\text{m}$ ). Les durées de prélèvements ont varié de 92 à 255 h, ce qui correspond à des volumes d'air de 18,5 à 51m<sup>3</sup> par filtre.

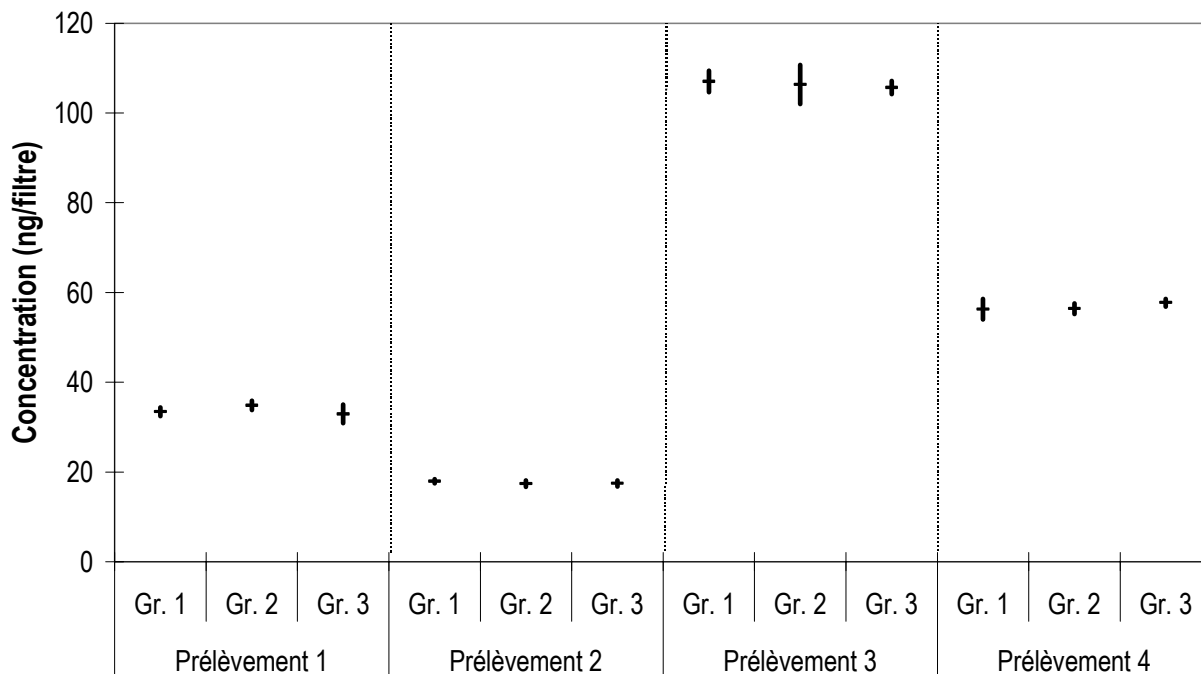
##### 2.3.1.1. *Recherche de valeurs aberrantes*

Nous avons appliqué un test de Grubbs afin de déceler les éventuelles valeurs aberrantes. Un risque  $\alpha = 5\%$  a été considéré. Le test a été appliqué aux sous-ensembles formés par les concentrations mesurées sur les douze filtres de chaque prélèvement. Aucun individu aberrant n'a été mis en évidence.

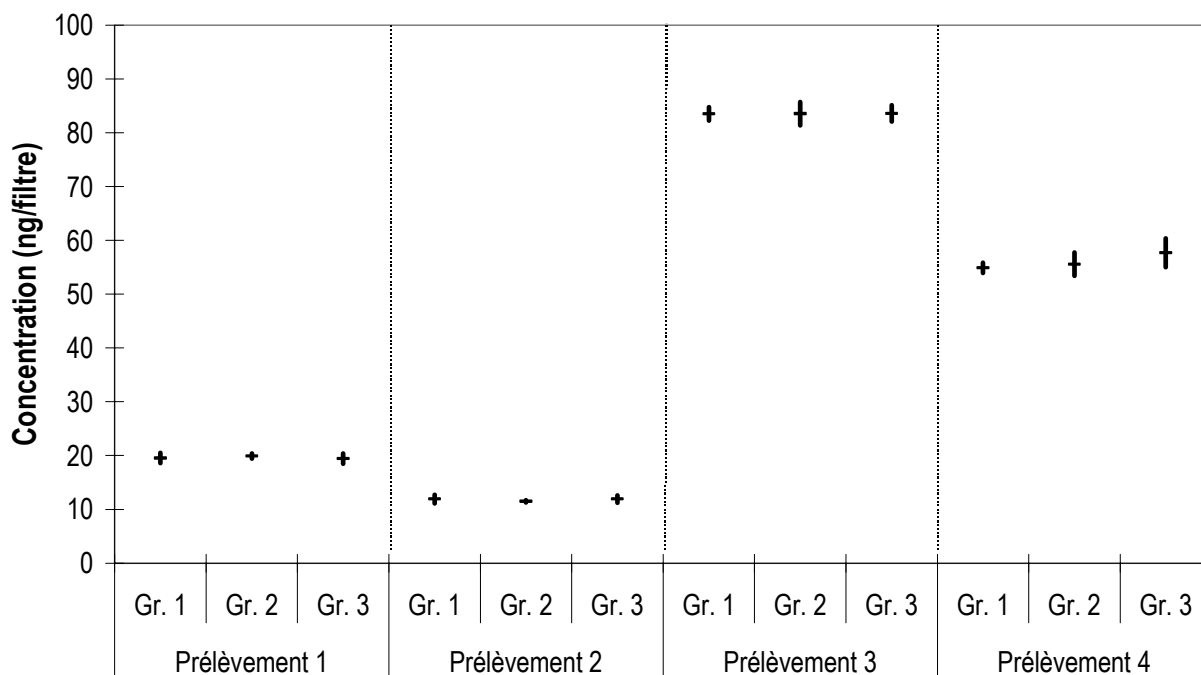
##### 2.3.1.2. *Homogénéité des groupes de prélèvement*

Pour chaque prélèvement, nous avons calculé les concentrations moyennes et la répétabilité associée à chaque groupe. La répétabilité a été estimée en calculant l'écart type, puis en élargissant avec un coefficient de Student bilatéral avec un risque  $\alpha = 5\%$ . Les graphiques 2 à 5 représentent les moyennes obtenues (traits horizontaux) ainsi que les répétabilités (moustaches). Pour

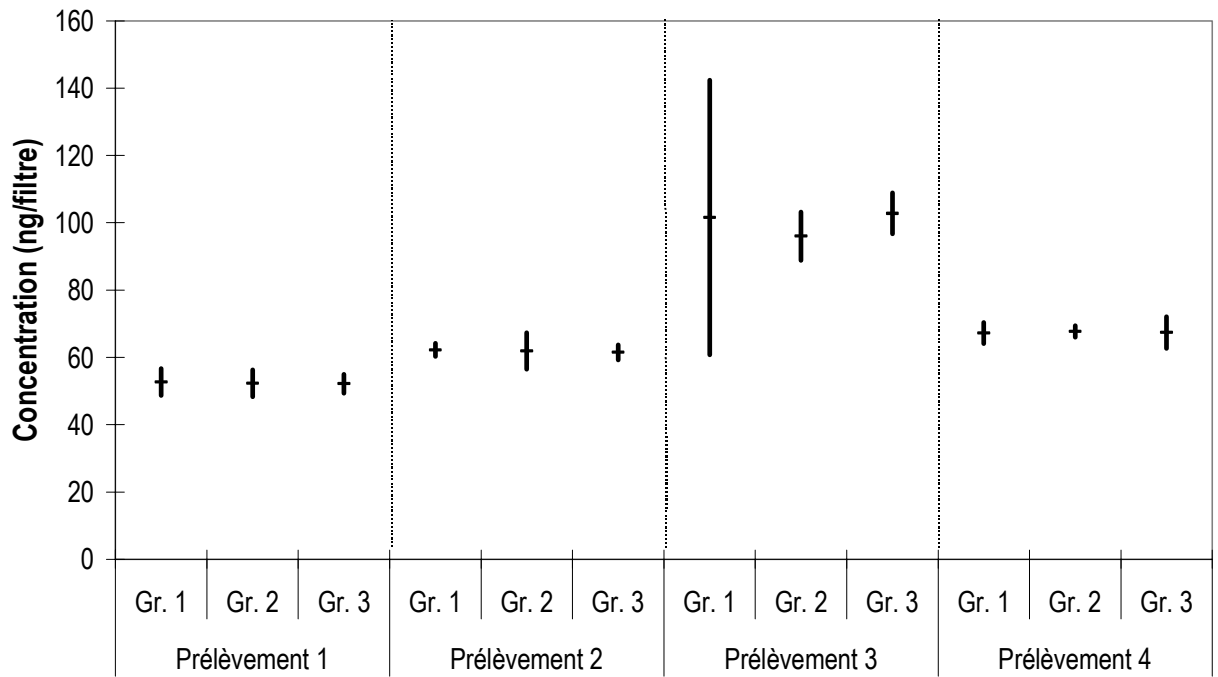
chaque prélèvement, nous avons étudié le recouvrement des domaines de répétabilité des moyennes des trois groupes. Dans tous les cas, ces domaines se recouvrent. Cela signifie que nous n'avons pas observé de différence statistiquement représentative entre les différents groupes. Le prélèvement séquentiel ne semble donc pas nuire à l'homogénéité des échantillons.



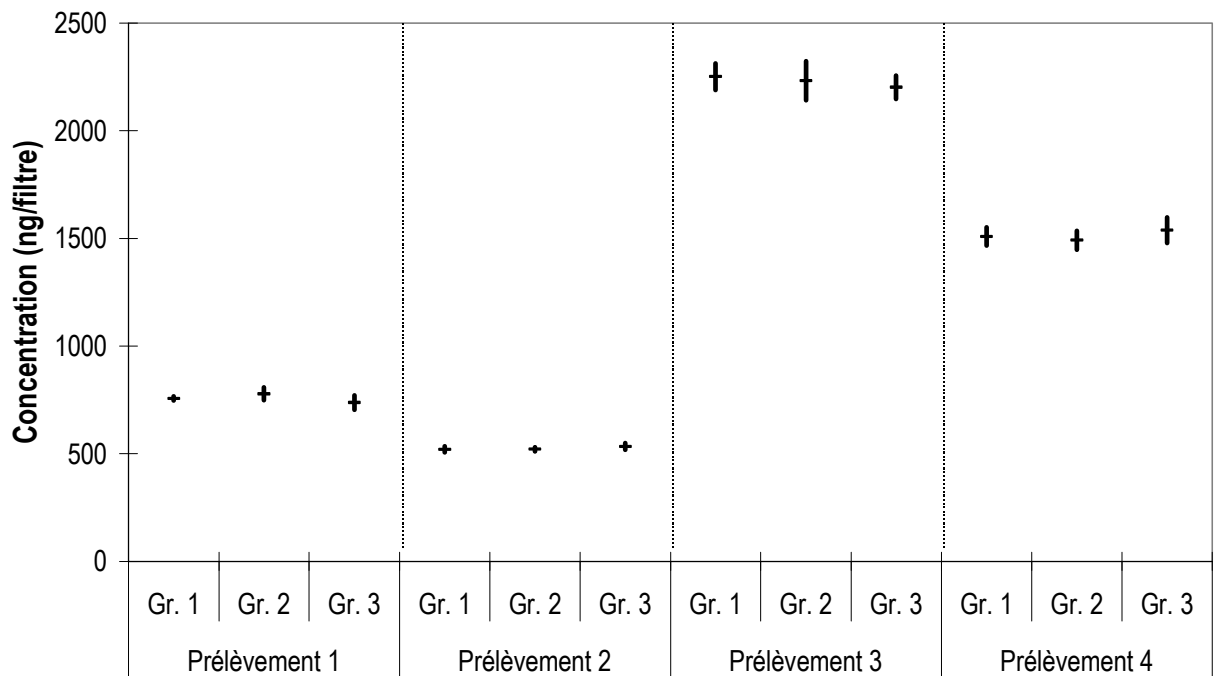
Graphique 2 : Moyennes et répétabilité par groupes de prélèvement des concentrations en As (filtres en nitrate de cellulose)



Graphique 3 : Moyennes et répétabilité par groupes de prélèvement des concentrations en Cd (filtres en nitrate de cellulose)



**Graphique 4 : Moyennes et répétabilité par groupes de prélèvement des concentrations en Ni (filtres en nitrate de cellulose)**



**Graphique 5 : Moyennes et répétabilité par groupes de prélèvement des concentrations en Pb (filtres en nitrate de cellulose)**

### 2.3.1.3. Homogénéité des échantillons

Dans une dernière étape, nous avons calculé la répétabilité de la mesure pour chaque prélèvement. Elle a été calculée en utilisant l'écart type des mesures réalisées sur les douze filtres, que nous avons élargi avec un coefficient de Student bilatéral avec un risque  $\alpha = 5\%$ . Ces résultats sont consignés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Répétabilité sur filtres en nitrate de cellulose (exprimée en %)

	Prél. 1	Prél. 2	Prél. 3	Prél. 4
As	7.8	5.4	3.7	4.4
Cd	5.8	8.4	2.5	6.7
Pb	6.6	4.2	4.5	5.0
Ni	8.8	7.7	21.1	6.4

Ces répétabilités intègrent à la fois les incertitudes liées au prélèvement, à la préparation des échantillons et à l'analyse. Pour les éléments As, Cd et Pb, elles sont inférieures ou égales à 8 %. Pour Ni, les incertitudes sont supérieures à celles des autres éléments particulièrement pour le prélèvement 3. Cela tient probablement au fait que des quantités assez importantes de ce métal sont présentes dans les filtres vierges. La quantité de Ni contenue dans les filtres vierges représente 40 à 60 % de celle collectée dans les échantillons.

Cette opération de contrôle d'homogénéité des échantillons prélevés nous permet, d'estimer un ordre de grandeur de l'incertitude liée à la non-homogénéité des filtres (inférieure à 8%).

### 2.3.2. Prélèvements sur filtres en fibre de quartz

Quatre prélèvements ont été réalisés sur filtres en fibre de quartz (modèle QMA, marque Whatman). Les durées de prélèvements ont varié de 16 à 48 h, ce qui correspond à des volumes d'air de 9,7 à 29 m<sup>3</sup> par filtre.

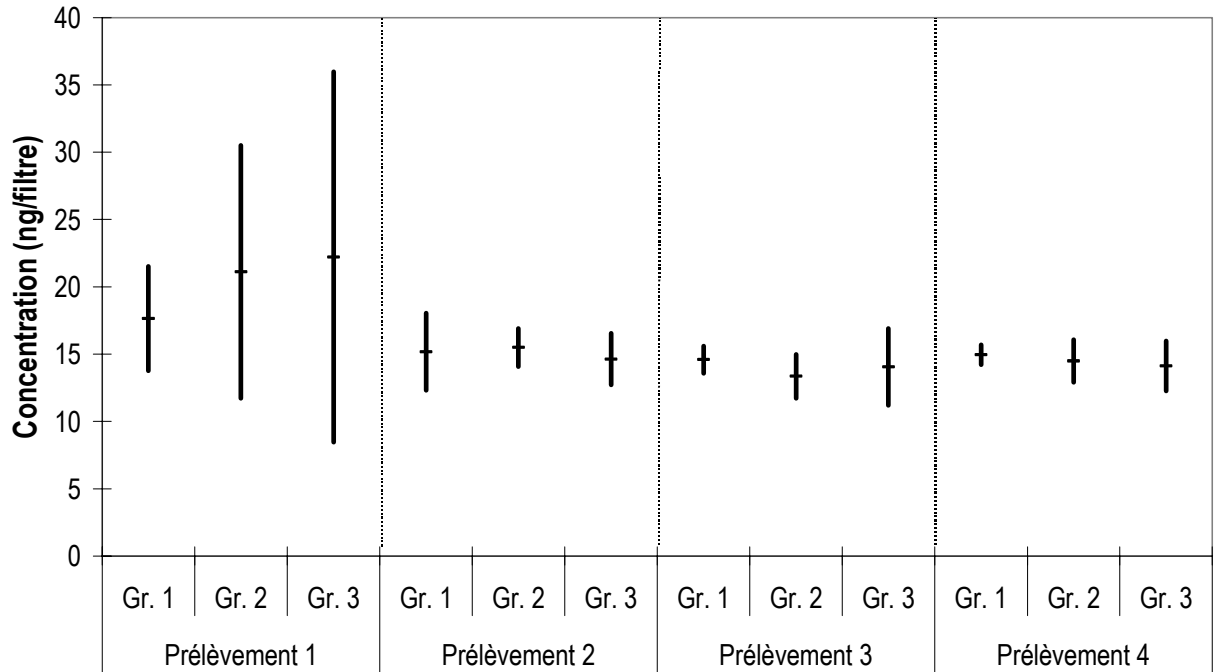
Les traitements réalisés ont été les mêmes que pour les membranes en nitrate de cellulose.

#### 2.3.2.1. Recherche de valeurs aberrantes

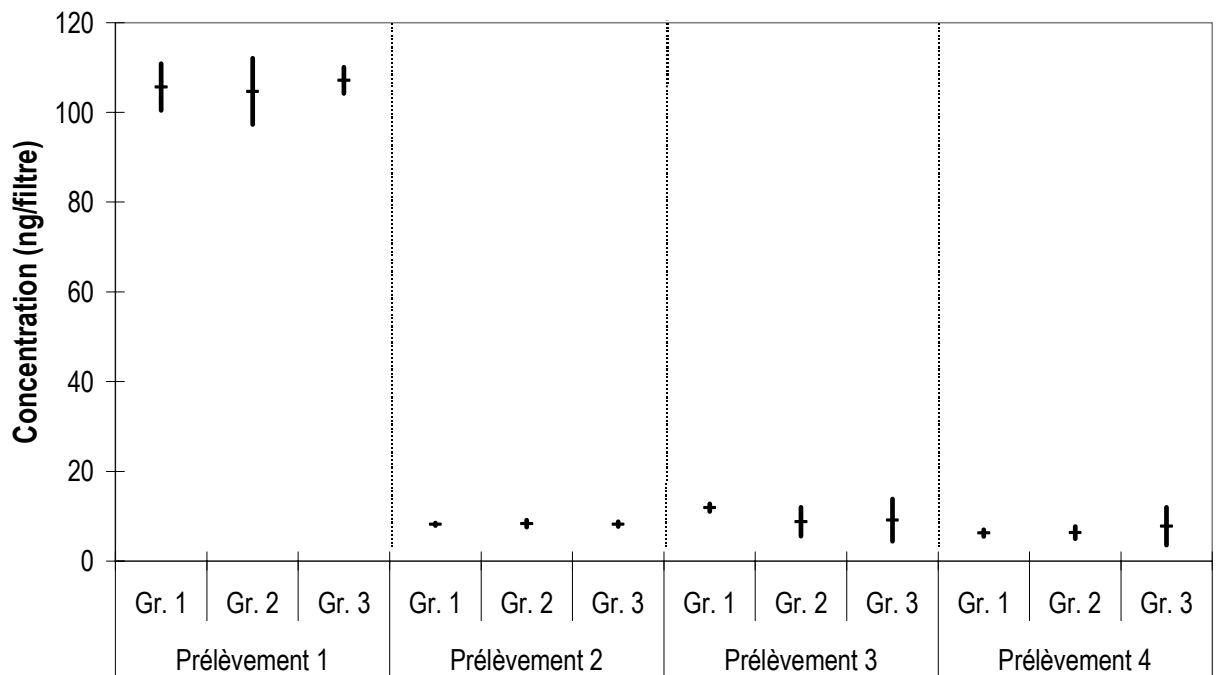
Aucun individu aberrant n'a été mis en évidence par le test de Grubbs.

#### 2.3.2.2. Homogénéité des groupes de prélèvement

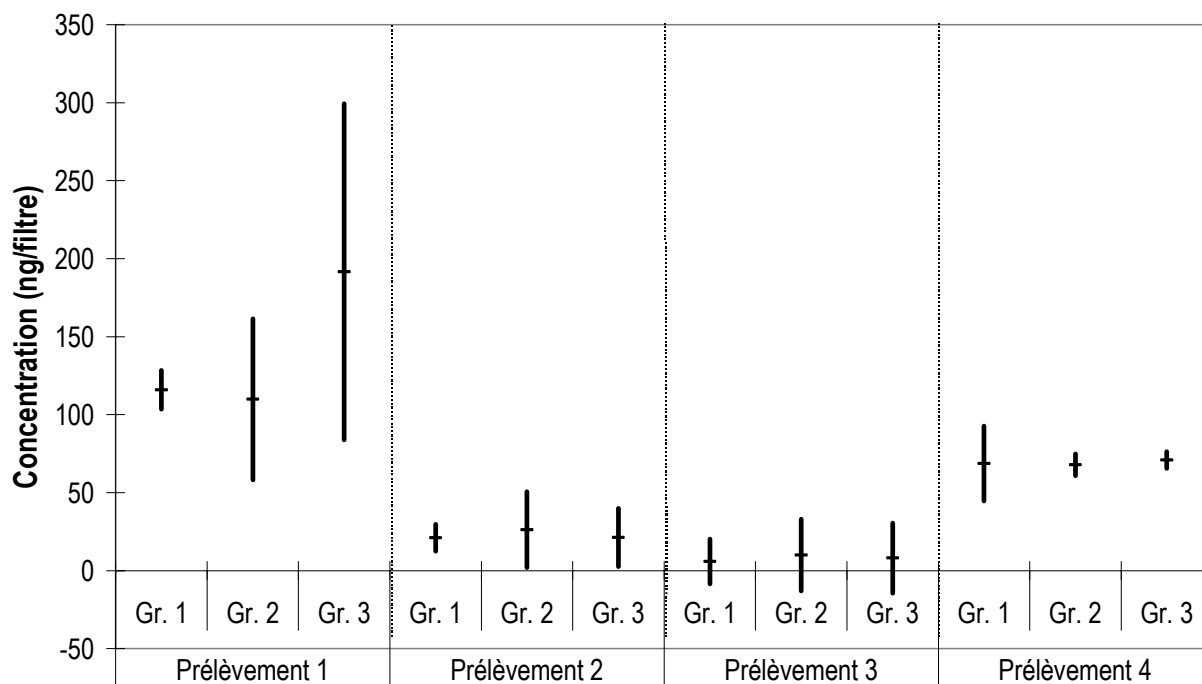
Aucune différence significative n'a été repérée entre les moyennes des différents groupes sauf pour le plomb dans le cadre du premier prélèvement. Les mesures en plomb réalisées sur le groupe 3 du premier prélèvement révèlent une incertitude très faible qui recouvre celle du premier groupe, mais pas celle du deuxième.



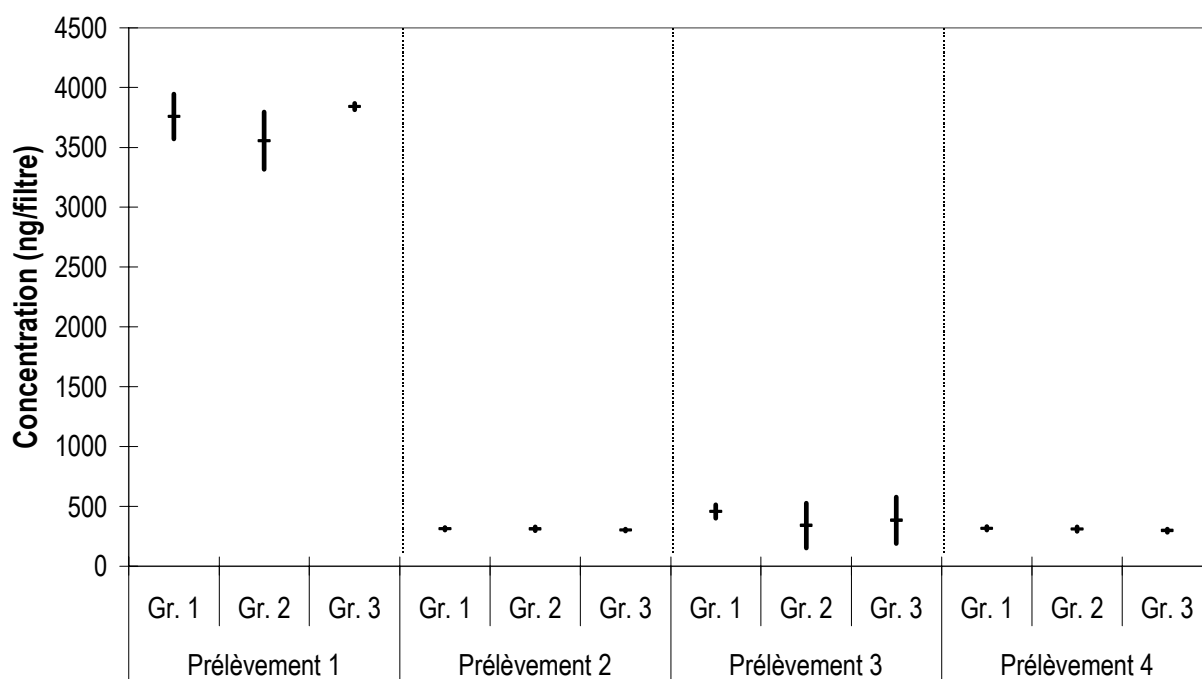
**Graphique 6 : Moyennes et incertitudes par groupes de prélèvement des concentrations en As (filtres en fibre de quartz)**



**Graphique 7 : Moyennes et incertitudes par groupes de prélèvement des concentrations en Cd (filtres en fibre de quartz)**



**Graphique 8 : Moyennes et incertitudes par groupes de prélèvement des concentrations en Ni (filtres en fibre de quartz)**



**Graphique 9 : Moyennes et incertitudes par groupes de prélèvement des concentrations en Pb (filtres en fibre de quartz)**

### 2.3.2.3. Homogénéité des échantillons

La répétabilité des mesures réalisées sur chaque prélèvement est résumée dans le tableau 3.

**Tableau 3 : Répétabilité sur filtres en fibre de quartz (exprimée en %)**

	Prél. 1	Prél. 2	Prél. 3	Prél. 4
As	64.6	15.2	19.6	13.8
Cd	6.9	9.7	53.1	53.5
Pb	9.5	5.8	58.0	8.6
Ni	87.6	108.3	307.3	26.9

Les répétabilités relatives estimées avec les filtres en fibre de quartz sont plus élevées que celles estimées avec les filtres en nitrate de cellulose. Ces valeurs sont toutefois à relativiser en prenant en considération les très faibles quantités de métaux présentes dans les échantillons.

### 2.3.3. Conclusion

Afin de les rendre plus comparables, les répétabilités associées aux filtres en nitrate de cellulose et aux filtres en fibre de quartz ont été transformées en valeur absolue (ng/filtre), puis moyennées. Elles sont présentées dans le tableau 4.

**Tableau 4 : Comparaison de la répétabilité moyenne sur filtres en nitrate de cellulose et en fibre de quartz (ng/filtre)**

	Filtres en fibre de quartz	Filtres en nitrate de cellulose
As	5.0	2.5
Cd	4.2	2.0
Pb	156.3	62.2
Ni	47.6	8.7

La répétabilité sur les filtres en fibre de quartz reste plus élevée que celle sur les filtres en nitrate de cellulose. Une explication de ce phénomène est l'influence de la quantité et de l'homogénéité des traces métalliques présentes dans les filtres vierges.

Bien que l'homogénéité des métaux mesurés sur filtres en fibre de quartz soit moins bonne que sur filtres en nitrate de cellulose, elle reste acceptable par rapport aux objectifs de qualité fixés par les directives européennes. Les écarts dus à la répétabilité sur les mesures réalisées sur filtres en fibre de quartz restent inférieurs, pour le nickel, à 10 %, pour les autres éléments, à 5 % de la quantité de métaux qui serait collectée dans 24 m<sup>3</sup> (volume d'air prélevé en 24 h avec un préleveur LVS) d'un air dont les concentrations métalliques seraient égales aux valeurs limites et aux seuils d'évaluations des directives

Nous avons sélectionné les filtres en fibre de quartz pour réaliser les échantillons de l'exercice de comparaison. Ce support est le plus employé par les AASQA, car il est le seul à permettre un prélèvement sur une semaine sans colmatage.

## 2.4 Echantillons de l'exercice de comparaison

Trois prélèvements ont été réalisés pour fournir les échantillons de l'exercice de comparaison. Chaque laboratoire a reçu trois filtres chargés de particules et deux filtres vierges.

Les trois séries de prélèvement ont duré 14 jours, ce qui correspond à un volume d'air prélevé de 67 m<sup>3</sup> par filtre.

Pour chaque prélèvement, les filtres sont répartis en trois groupes issus respectivement des voies 1A à 1D, 2A à 2D et 3A à 3D et prélevés de façon séquentielle. Les filtres 1A, 2A et 3A ont été analysés à l'Ecole des Mines de manière à vérifier l'homogénéité des filtres issus de groupes de prélèvement différents. Sept filtres des neuf restants ont été répartis de façon aléatoire entre les sept laboratoires participants. Les laboratoires participants à l'opération (à l'exception de l'Ecole des Mines) ont donc pour chaque prélèvement un filtre issu d'une voie différente, ceci afin de pallier un éventuel dysfonctionnement d'une des voies du préleveur.

Les filtres analysés à l'Ecole des Mines ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé à l'aide d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Les résultats obtenus sont exprimés dans les tableaux 5 à 8. Chaque tableau présente les concentrations en un élément. Chaque ligne correspond à un prélèvement. Les résultats présentés sont exprimés après soustraction des concentrations moyennes obtenues lors de l'analyse de deux filtres vierges. Les trois premières colonnes présentent les résultats d'analyses en ng/filtre. Les colonnes suivantes montrent quelques statistiques : la moyenne, l'écart type relatif et la répétabilité. Comme pour les tests préliminaires d'homogénéité, la répétabilité a été calculée en utilisant l'écart type des concentrations élargi à l'aide du coefficient de Student bilatéral avec un risque  $\alpha = 5\%$ .

Tableau 5 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison - As

	Concentration ambiante (ng/m <sup>3</sup> )	1A (ng/filtre)	2A (ng/filtre)	3A (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de Variation	Répétabilité (ng/filtre)
<i>Prélèv. 1</i>	1,1	78	83	82	81	3%	10
<i>Prélèv. 2</i>	0,8	60	60	65	61	4%	12
<i>Prélèv. 3</i>	0,5	36	37	39	37	5%	8

Tableau 6 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison - Cd

	Concentration ambiante (ng/m <sup>3</sup> )	1A (ng/filtre)	2A (ng/filtre)	3A (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de Variation	Répétabilité (ng/filtre)
<i>Prélèv. 1</i>	0,6	40	41	41	41	1%	1
<i>Prélèv. 2</i>	0,26	19	19	20	19	3%	2
<i>Prélèv. 3</i>	0,22	16	16	17	16	5%	4



Tableau 7 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison - Ni

	Concentration ambiante (ng/m <sup>3</sup> )	1A (ng/filtre)	2A (ng/filtre)	3A (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de Variation	Répétabilité (ng/filtre)
<i>Prélèv. 1</i>	3,4	220	225	244	230	6%	55
<i>Prélèv. 2</i>	1,6	102	94	124	107	14%	66
<i>Prélèv. 3</i>	1,2	71	88	81	80	10%	35

Tableau 8 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison - Pb

	Concentration ambiante (ng/m <sup>3</sup> )	1A (ng/filtre)	2A (ng/filtre)	3A (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de Variation	Répétabilité (ng/filtre)
<i>Prélèv. 1</i>	34	2293	2311	2268	2291	1%	92
<i>Prélèv. 2</i>	15	999	1023	955	993	3%	148
<i>Prélèv. 3</i>	9	595	604	623	607	2%	60

Les résultats obtenus en terme d'homogénéité sont satisfaisants :

- les écarts de concentrations entre les différents groupes restent faibles,
- la répétabilité obtenue est comparable à celle observée lors des tests préliminaires.

### 3. Laboratoires participants

Sept laboratoires ont participé à l'exercice de comparaison. Ce chapitre donne un bref aperçu des techniques et méthodes qu'ils utilisent.

#### 3.1 IANESCO Chimie

*Associé aux AASQA* : Air Pays de la Loire, Atmo Auvergne

*Type de chauffage* : Micro-ondes milieu fermé

*Mélange acide* : acide nitrique

*Technique d'analyse* : Absorption atomique four

*Limites de détection* :

	As	Cd	Ni	Pb
<i>LD (ng/filtre)</i>	10	2	21	36

#### 3.2 Institut Européen de l'Environnement de Bordeaux

*Associé aux AASQA* : Airaq

*Type de chauffage* : Plaque chauffante milieu ouvert

*Mélange acide* : acide nitrique, acide fluorhydrique (15:6)

*Technique d'analyse* : ICP-MS

*Limites de détection* :

	As	Cd	Ni	Pb
<i>LD (ng/filtre)</i>	12	12	81	48

#### 3.3 Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris

*Associé aux AASQA* : Airparif

*Type de chauffage* : Micro-ondes milieu fermé

*Mélange acide* : acide nitrique, peroxyde d'hydrogène (4:1)

*Technique d'analyse* : Absorption atomique four avec système hydrure pour As

*Limites de détection* :

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LD (ng/filtre)</b>	4,6	6	66	162

### 3.4 Laboratoire de Rouen

*Associé aux AASQA* : Air Normand, ATMO Champagne Ardennes, ATMOSF'air

*Type de chauffage* : Blocs chauffants milieu ouvert

*Mélange acide de la mise en solution* : Acide nitrique, acide chlorhydrique

*Mélange acide de l'attaque complémentaire pour l'analyse de As* : Acide sulfurique, acide perchlorique

*Technique d'analyse* : Absorption Atomique Four et Fluorescence Atomique avec génération d'Hydrures pour As

*Limites de détection* :

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LD (ng/filtre)</b>	8	2,2	9,4	4,7

### 3.5 MicroPolluants Technologie

*Associé aux AASQA* : AERFOM, AIRLOR, AIRPARIF, ATMO Champagne Ardennes, ESPOL, LIG'AIR

*Type de chauffage* : Micro-ondes milieu fermé

*Mélange acide* : Acide nitrique, eau oxygénée

*Technique d'analyse* : ICP-MS avec cellule de collision

*Limites de détection* :

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LD (ng/filtre)</b>	1,4	1,7	2,9	1,5

### 3.6 UMEG (laboratoire allemand)

*Associé aux AASQA* : ASPA, Air Normand

*Type de chauffage* : Plaque chauffante milieu ouvert

*Mélange acide* : Acide nitrique, acide fluorhydrique, peroxyde d'hydrogène, acide perchlorique

*Technique d'analyse* : ICP-MS

*Limites de détection* :

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LD (ng/filtre)</b>	15	2	27	14

### 3.7 Laboratoire Wessling

*Associé aux AASQA* : AIRFOBEP, Air Languedoc Roussillon, AIRMARAIX, QUALIT'AIR

*Type de chauffage* : Plaque chauffante avec bain de sable milieu ouvert

*Mélange acide* : Acide nitrique, acide fluorhydrique

*Technique d'analyse* : ICP-MS

*Limites de détection :*

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LD (ng/filtre)</b>	23	27	105	290

### 3.8 Ecole des Mines de Douai

*Type de chauffage :* Micro-ondes, milieu fermé

*Mélange acide :* Acide nitrique, acide fluorhydrique

*Technique d'analyse :* ICP-MS

*Limites de détection :*

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LD (ng/filtre)</b>	1,6	1,2	16	20

Dans la suite de ce rapport, les résultats sont présentés de façon anonyme et les différents laboratoires sont désignés par un numéro qui a été attribué de façon aléatoire. Les résultats obtenus par l'Ecole des Mines ont été moyennés, puis inclus dans l'exploitation au même titre que les résultats des autres laboratoires.

## 4. Résultats de la comparaison

### 4.1 Traitement des résultats

Nous avons choisi de présenter les résultats sous forme d'un Z-score. Le principe de ce test est basé sur l'hypothèse que les résultats des différents laboratoires suivent une loi normale. Les résultats de chaque laboratoire sont transformés suivant la formule ci-dessous :

$$Z = \frac{X_{LAB} - X_{REF}}{S}$$

où

- Z est le résultat transformé,
- $X_{LAB}$  est le résultat du laboratoire,
- $X_{REF}$  est la valeur de référence ou encore l'estimation de la valeur vraie,
- S est l'unité d'écart qui est une estimation de l'écart type associé à l'incertitude sur les mesures

Suivant la loi normale, 95% des Z-score doivent être compris entre -2 et 2 ; 99,7% entre -3 et 3. Les valeurs sortant de l'intervalle [-3, 3] sont considérées comme non satisfaisantes.

Pour l'exploitation des résultats de cet exercice, nous avons choisi d'estimer la valeur vraie à l'aide de la médiane des résultats de l'ensemble des laboratoires participants. L'unité d'écart a été estimée sur la base des valeurs d'incertitude retenues par les projets et directives européennes, à savoir 25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni. Afin de ramener ces incertitudes à des valeurs d'écart type, elles ont été divisées par le coefficient d'élargissement (t de Student à 95%) arrondi à 2.

## 4.2 Présentation des résultats

L'ensemble des résultats bruts est regroupé dans l'annexe 1.

### 4.2.1. Analyse des filtres vierges

Le tableau 9 présente les résultats de concentrations métalliques moyennes détectées par chaque laboratoire dans les filtres vierges.

**Tableau 9 : Concentrations métalliques moyennes dans les filtres vierges**

Laboratoire	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
<b>As</b>	< LD *	120	18	< LD *	< LQ **	< LD *	10	7
<b>Cd</b>	1	35	11	< 2	17	< LD *	21	3
<b>Ni</b>	38	215	285	53	< LQ **	52	173	236
<b>Pb</b>	< LD *	1850	335	< LD *	296	< LD *	146	127

\* < LD : inférieur à la limite de détection

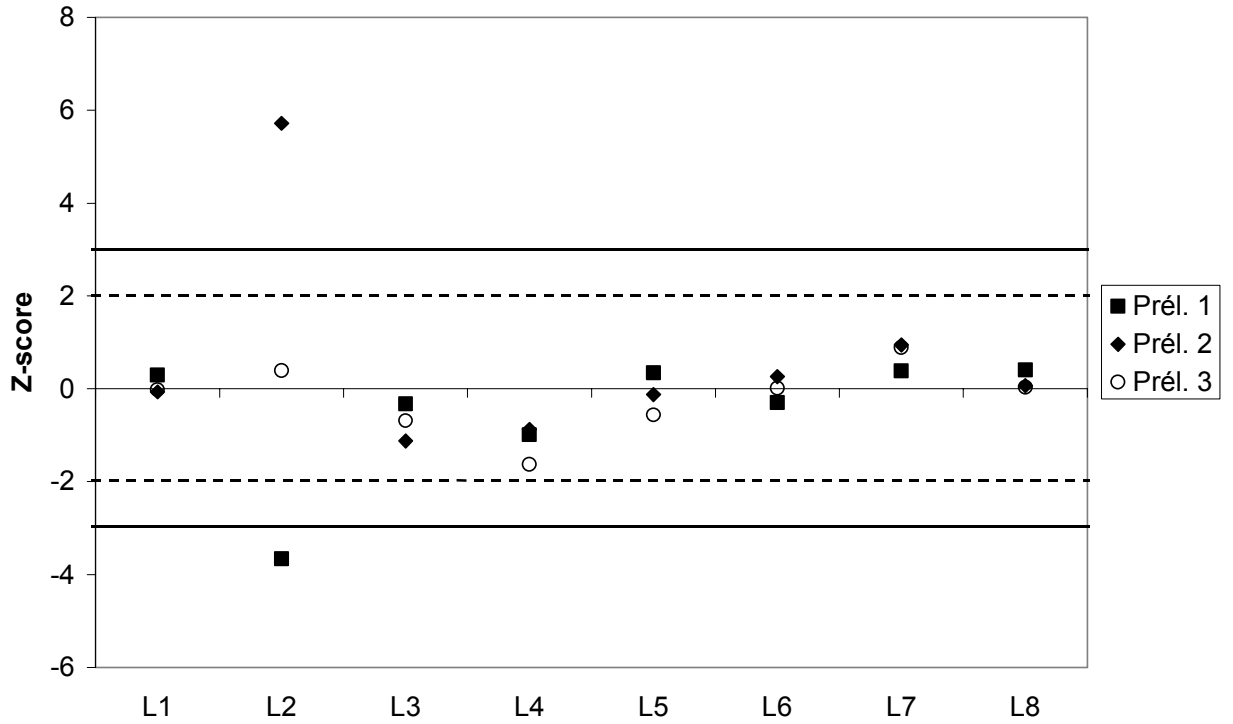
\*\* < LQ : inférieur à la limite de quantification

La première constatation à la lecture de ce tableau est qu'il est possible de classer les laboratoires en deux catégories en fonctions des teneurs détectées dans les filtres vierges. On peut regrouper, d'une part, les laboratoires L1, L4, L5, L6 et, d'autre part, les laboratoires L2, L3, L7 et L8. En se référant aux méthodes utilisées par chaque laboratoire, il faut noter que les laboratoires du premier groupe utilisent un mélange de mise en solution sans acide fluorhydrique, alors que les laboratoires du deuxième groupe utilisent cet acide. Les différences de concentration analysées dans les filtres vierges s'expliquent par la mise en solution du filtre en fibre de quartz lors d'utilisation d'acide fluorhydrique. Cette mise en solution entraîne des contaminations métalliques qui ne sont pas extraites des filtres lors d'une mise en solution sans HF.

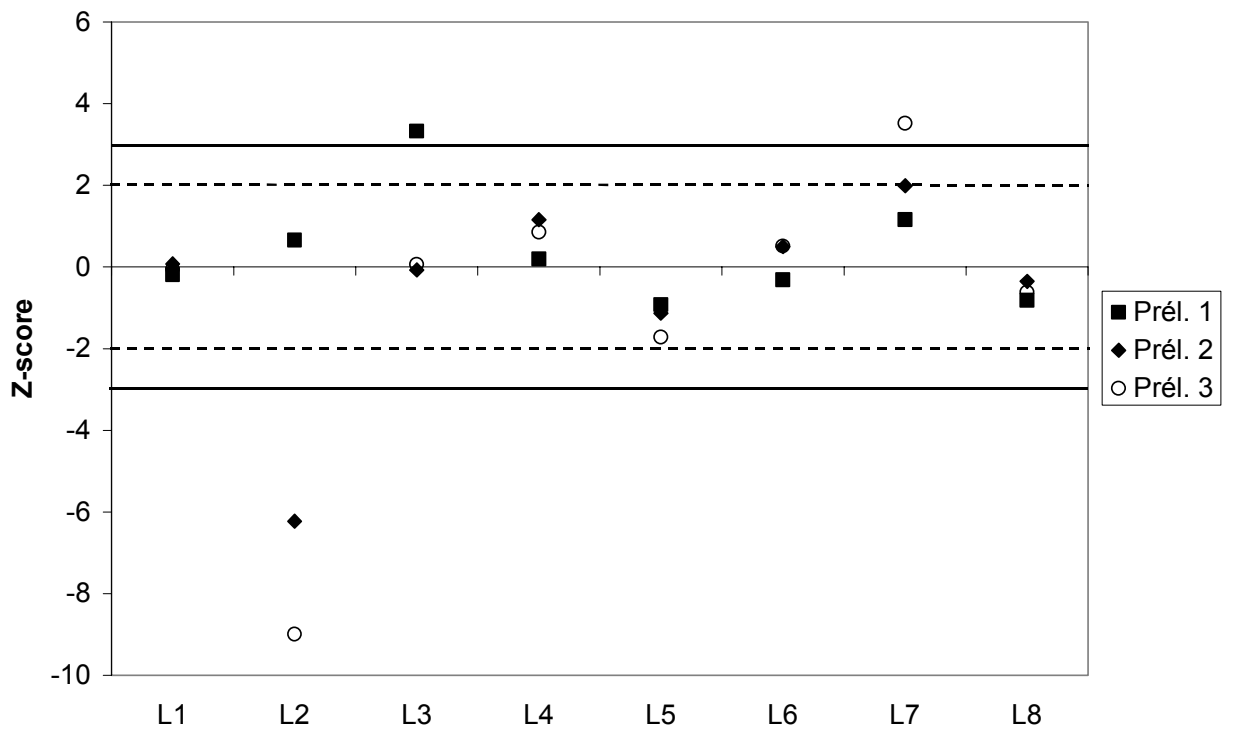
En considérant les résultats de l'ensemble des laboratoires, on peut remarquer que les teneurs détectées par le laboratoire L2 sont largement supérieures à celles détectées par les autres laboratoires. Les teneurs détectées par le laboratoire L5 semblent élevées en cadmium et en plomb lorsqu'on les compare à celles obtenues par les autres laboratoires n'utilisant pas d'acide fluorhydrique. Dans la suite de ce rapport, nous avons choisi de présenter l'ensemble des résultats des filtres chargés en calculant des concentrations "nettes" (concentration sur le filtre empoussiéré soustraite de la concentration moyenne sur les filtres vierges). Cette correction permet de réduire l'effet du mélange de mise en solution.

### 4.2.2. Analyses des filtres chargés

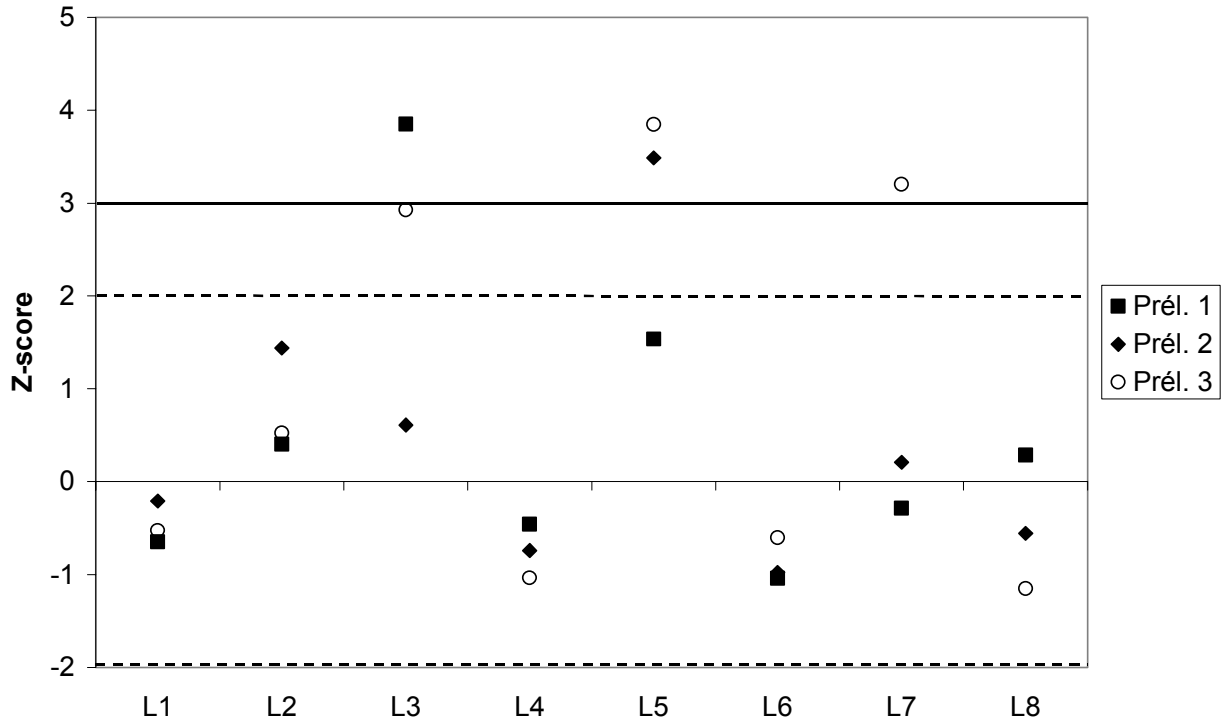
Les graphiques 10 à 13 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



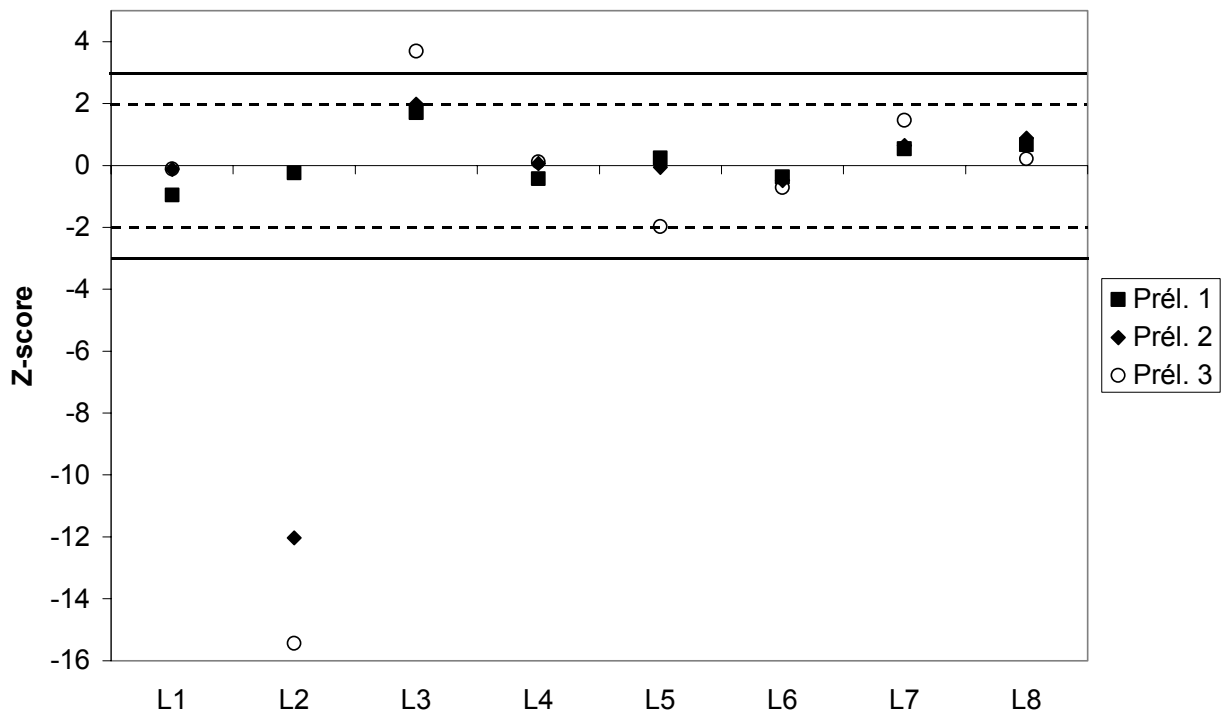
Graphique 10 : Z-scores des laboratoires - As



Graphique 11 : Z-scores des laboratoires - Cd



Graphique 12 : Z-scores des laboratoires - Ni



Graphique 13 : Z-scores des laboratoires - Pb

Nous commenterons les résultats obtenus laboratoire par laboratoire.

Laboratoire L1 : Les résultats obtenus sur les quatre éléments sont optima. Tous les Z-scores sont situés entre -2 et 2.

Laboratoire L2 : De gros problèmes d'analyse ont été détectés. Pour les éléments As, Cd et Pb, deux des trois échantillons obtiennent un Z-score inférieur à -3 ou supérieur à 3. De plus, il faut noter que les mauvais Z-score en ce qui concerne Cd et Pb sont associés à des échantillons pour lesquels les teneurs détectées sont inférieures aux teneurs mesurées dans les filtres vierges. Il faut aussi mentionner que ce laboratoire a obtenu des valeurs de concentration dans les filtres vierges qui sont bien plus élevées que la moyenne des autres laboratoires. Enfin, la limite de détection de ce laboratoire semble assez floue. La concentration moyenne détectée dans les filtres vierges lors de cet exercice de comparaison est bien plus élevée que celle détectée dans des filtres vierges du même type lors de tests précédents. D'autre part, le laboratoire utilise la norme NF X 43-275 pour calculer ses limites de détection. Cette norme intègre les incertitudes engendrées par la variabilité de la mesure, ainsi que celle engendrées par la variabilité des filtres vierges. Dans ces conditions, il est étonnant de constater que les limites de détection calculées, pour certains éléments, sont inférieures à l'écart type sur la mesure de sept filtres vierges.

Laboratoire L3 : Ce laboratoire obtient des Z-scores compris entre les valeurs -2 et 2 pour As. Par contre, il obtient un Z-score supérieur à 3 pour les éléments Cd, Ni et Pb. De plus, il obtient un Z-score à la limite de la zone de satisfaction pour Ni (Z-score = 2,92). Ce laboratoire est probablement pénalisé par les limites de détection de sa méthode qui sont relativement élevées au regard des teneurs présentes dans les filtres distribués. La sensibilité de la technique de détection qu'il utilise n'étant pas à remettre en cause, il gagnerait probablement en précision en travaillant sur la minimisation de la contamination lors de la préparation de ses échantillons. Il est, par exemple, troublant que lors de l'analyse de sept filtres vierges, il obtienne un écart-type plus de deux fois supérieur à la moyenne pour le cadmium. Cela indique une probable contamination de un ou plusieurs échantillons.

Laboratoire L4 : Les résultats obtenus sur les quatre éléments sont optima. Tous les Z-scores sont situés entre -2 et 2.

Laboratoire L5 : Les résultats de ce laboratoire sont bons pour As, Cd et Pb (Z-scores compris entre -2 et 2). Pour Ni, deux des Z-scores sortent de la gamme -3 / 3. Il est difficile d'apporter une conclusion définitive sur l'analyse du nickel par ce laboratoire pour deux raisons :

- les deux valeurs non satisfaisantes sont inférieures à ses limites de quantification,
- c'est le seul laboratoire à ne pas avoir fourni de valeurs sur l'analyse des filtres vierges. Les concentrations sur les filtres vierges sont reportées comme inférieures à 250 ng/filtre. Par conséquent, nous n'avons pas pu corriger les valeurs mesurées par ce laboratoire en soustrayant les concentrations des filtres vierges et avons introduit un biais important au regard des concentrations en Ni dans les particules et dans les filtres vierges.

Laboratoire 6 : Les résultats obtenus sur les quatre éléments sont optima. Tous les Z-scores sont situés entre -2 et 2.

Laboratoire 7 : Les résultats obtenus sur As et sur Pb sont bons (Z-scores compris entre -2 et 2). Les éléments Cd et Ni présentent un échantillon avec une valeur de Z-score supérieure à 3.

Laboratoire 8 : Les résultats obtenus sur les quatre éléments sont optima. Tous les Z-scores sont situés entre -2 et 2.

## 5. Conclusion

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants. Il est intéressant de constater que les laboratoires L1, L4, L6 et L8 présentent 100 % de leurs résultats avec des Z-scores compris entre les valeurs -2 et 2 malgré une grande diversité de méthodes et de techniques employées. Les techniques de chauffage représentées dans ces quatre laboratoires sont la plaque chauffante en milieu ouvert aussi bien que la minéralisation micro-ondes en milieu fermé ; les techniques d'analyse, l'absorption atomique four aussi bien que l'ICP-MS ; les acides utilisés, l'eau régale, le mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène, aussi bien que le mélange acide nitrique / acide fluorhydrique.

Le laboratoire L5 pourrait rejoindre les quatre précédents s'il nous était possible de réaliser une correction des concentrations mesurées dans les filtres vierges. A titre informatif, en réalisant une correction de ses résultats en utilisant une moyenne des concentrations en Ni mesurées dans les filtres vierges par les laboratoires L1, L4 et L6, tous les Z-scores rentrent dans la l'intervalle [-2, 2].

Seul le laboratoire L2 présente des résultats vraiment peu satisfaisants.

Etant données les concentrations présentes dans les échantillons, le critère d'unité d'écart estimé sur les bases de l'objectif de qualité des directives européennes était très sévère. Dans le tableau 10, les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons de la comparaison sont exprimées en pourcentage des seuils d'évaluation imposées par les directives. Les quantités de métaux recueillies sur filtres aux valeurs limites ont été réalisés pour des prélèvements, par LVS, journaliers (24 m<sup>3</sup>) et hebdomadaires (168 m<sup>3</sup>).

**Tableau 10 : Concentrations moyennes de l'exercice de comparaison exprimées en fraction des seuils d'évaluation des directives**

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Seuil d'Evaluation (ng/m<sup>3</sup>)</i>	6	5	20	500
<i>Prélèvement journalier (%)</i>	40	24	31	10
<i>Prélèvement hebdomadaire (%)</i>	6	3	4	1

Les concentrations observées sont largement inférieures aux seuils d'évaluation, même pour des prélèvements journaliers. Or les objectifs de qualité (25 %



d'incertitude pour Pb et 40 % pour les autres métaux) sont fixés pour les concentrations aux seuils d'évaluation. Par conséquent, les laboratoires ayant réussi cette comparaison inter-laboratoires atteignent des performances supérieures à celles requises. Les laboratoires ayant obtenu des Z-scores en dehors de la fourchette de satisfaction ne sont pas pour autant hors jeu vis à vis des contraintes réglementaires (particulièrement s'ils visent des analyses hebdomadaires pour lesquelles nous sommes loin des gammes de concentrations des seuils d'évaluation). Pour juger de leur efficacité, il serait nécessaire de produire des filtres contenant des teneurs métalliques plus élevées.

Afin d'obtenir un point de vue différent et indépendant des contraintes réglementaires, nous avons réalisé un test Z-score sans prendre en compte les objectifs de qualité des directives. Pour ce faire, nous avons utilisé l'écart type des concentrations évaluées par les laboratoires comme unité d'écart. Les résultats de ce test sont présentés en annexe 2. Il est intéressant de constater que les conclusions de ce second test sont similaires à celles que nous venons de tirer.



## ANNEXE 1 : Résultats bruts

Les tableaux 11 à 14 regroupent les résultats d'analyse délivrés par les laboratoires. Ils sont exprimés en ng/filtre. Les échantillons de poussières sont désignés Prél. 1, Prél. 2, Prél. 3 ; les filtres vierges Blanc 1 et Blanc 2. Ces échantillons ont été envoyés aux laboratoires sous les désignations respectives LXA à LXE (avec X désignant le numéro du laboratoire).

**Tableau 11 : Concentrations en As mesurées par les laboratoires (ng/filtre)**

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
<i>Prél. 1</i>	79	140	88	60	80	70	91	88
<i>Prél. 2</i>	60	250	65	50	59	64	82	68
<i>Prél. 3</i>	37	160	50	25	33	37	54	44
<i>Blanc 1</i>	< LD	160	16	< LD	< LD	< LD	8	7
<i>Blanc 2</i>	< LD	80	20	< LD	< LD	< LD	13	7

**Tableau 12 : Concentrations en Cd mesurées par les laboratoires (ng/filtre)**

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
<i>Prél. 1</i>	48	90	92	51	56	46	81	44
<i>Prél. 2</i>	22	30	31	25	24	22	50	22
<i>Prél. 3</i>	19	20	30	22	21	21	53	19
<i>Blanc 1</i>	1	40	12	< LD	17	< LD	22	3
<i>Blanc 2</i>	1	30	10	< LD	< LD	< LD	21	3

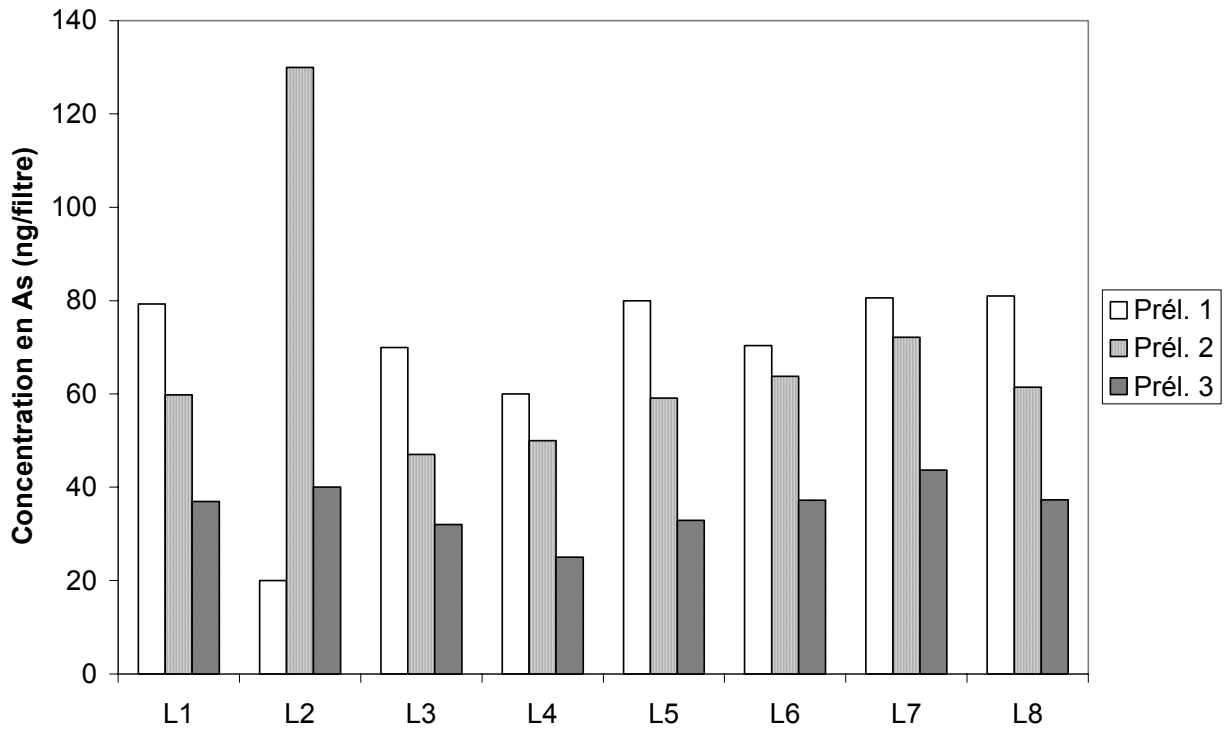
**Tableau 13 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)**

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
<i>Prél. 1</i>	227	450	670	250	284	224	378	466
<i>Prél. 2</i>	153	370	420	155	204	149	299	343
<i>Prél. 3</i>	131	330	450	135	184	143	344	316
<i>Blanc 1</i>	43	230	280	50	< LD	52	179	247
<i>Blanc 2</i>	32	200	290	55	< LD	52	168	226

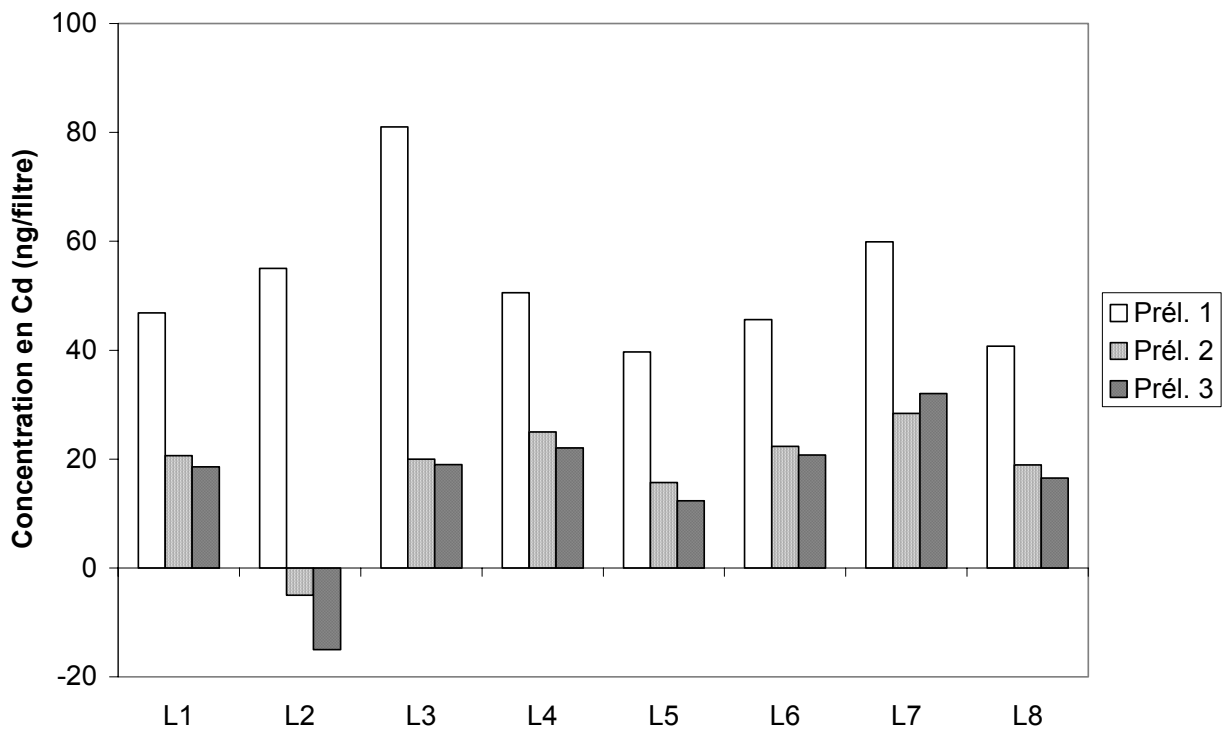
**Tableau 14 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)**

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
<i>Prél. 1</i>	1861	3900	2900	2000	2473	2016	2403	2418
<i>Prél. 2</i>	880	1400	1450	900	1183	840	1112	1120
<i>Prél. 3</i>	583	1300	1200	600	741	539	846	734
<i>Blanc 1</i>	< LD	2000	380	< LD	296	< LD	140	130
<i>Blanc 2</i>	< LD	1700	290	< LD	< LD	< LD	153	124

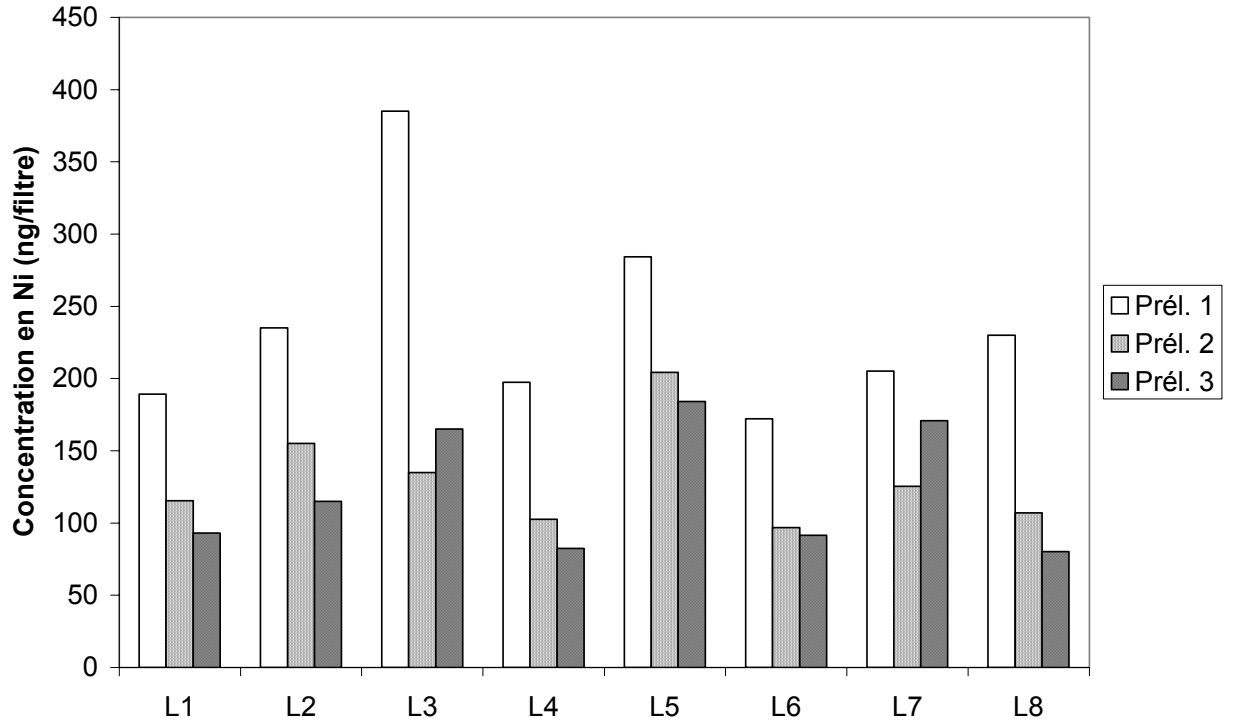
Les graphiques 14 à 17 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges).



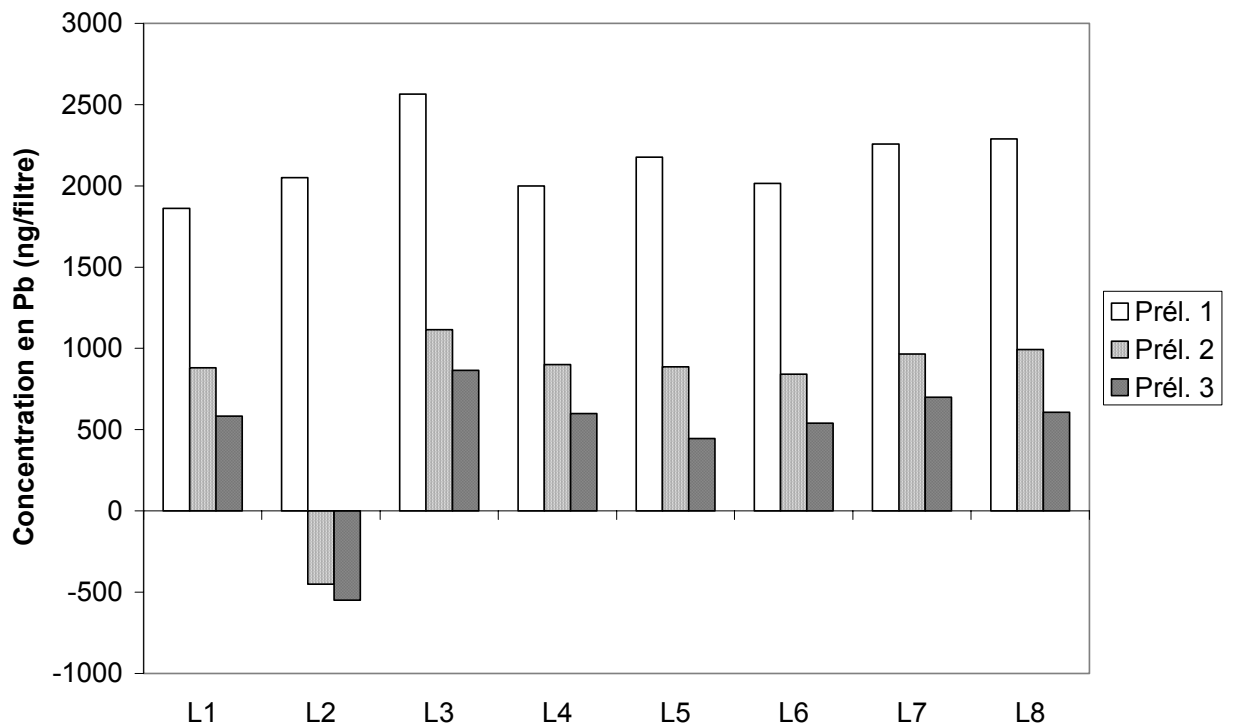
Graphique 14 : Concentrations en As sur les filtres empoussiérés



Graphique 15 : Concentrations en Cd sur les filtres empoussiérés



Graphique 16 : Concentrations en Ni sur les filtres empoussiérés



Graphique 17 : Concentrations en Pb sur les filtres empoussiérés



## ANNEXE 2 : Z-score calculé hors contraintes réglementaires

Les résultats de Z-scores de cette annexe ont été calculés à l'aide de la méthode présentée dans le corps principal de ce rapport. La différence tient dans le choix de l'estimation de l'unité d'écart. Elle a été estimée, par échantillon, par l'écart type des concentrations mesurées par les laboratoires. Avant de réaliser le calcul de l'unité d'écart, un test de Grubbs a été réalisé afin d'écartier les laboratoires dont les valeurs sont jugées trop éloignées des autres. N'ont pas été pris en compte dans le calcul :

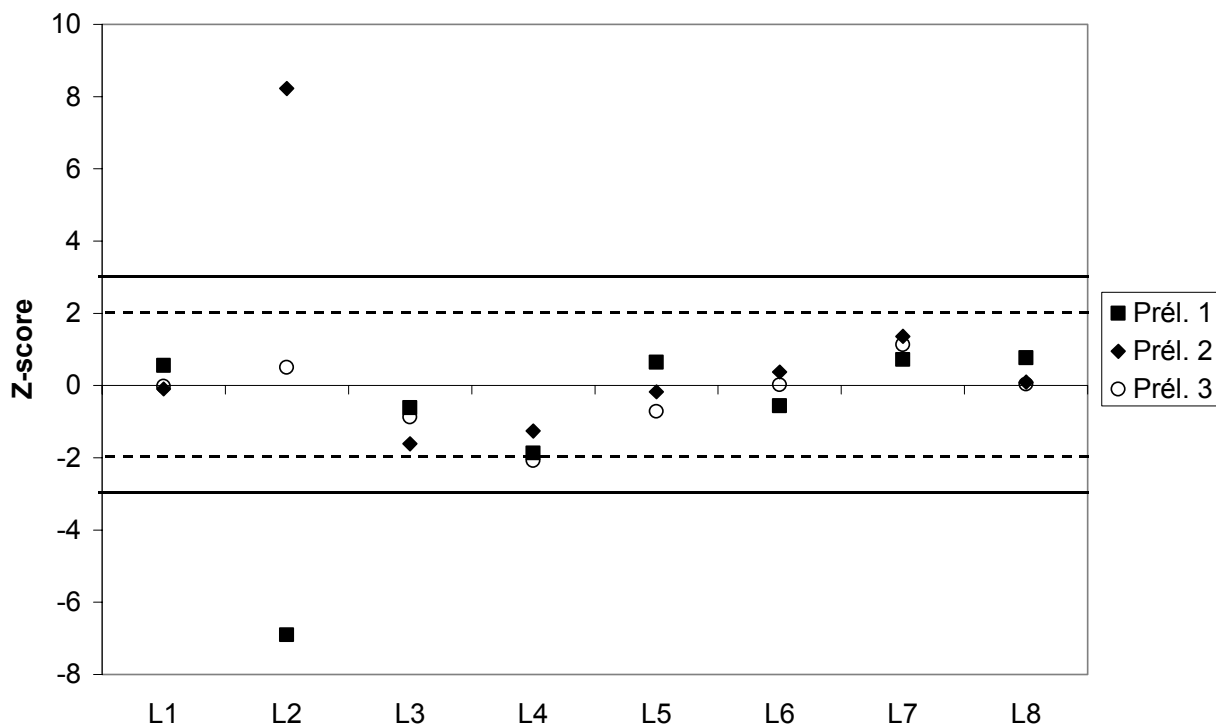
- le laboratoire L2 pour As, Cd et Pb,
- le laboratoire L3 pour l'échantillon Prél. 1 en Ni.

L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" le test et de le rendre moins sélectif si la dispersion entre les laboratoires est importante.

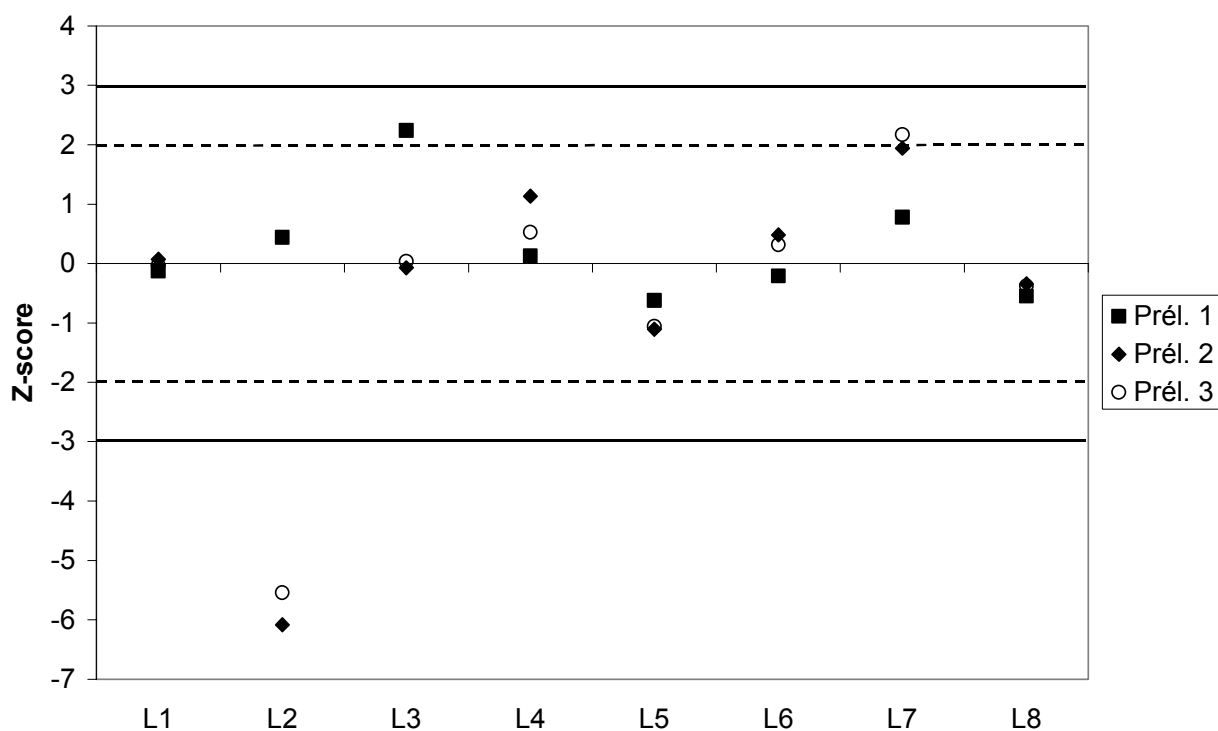
Dans notre cas, le Z-score calculé à l'aide des écarts-types est moins "sévère" que celui calculé sur la base des objectifs de qualité de la réglementation. Il révèle moins de points hors de la zone de satisfaction  $[-3, 3]$ . Il permet cependant de mettre en évidence les écarts suivants :

- Pour le laboratoire L2, les concentrations en As, Cd et Pb présentent deux Z-scores par élément en dehors de la gamme de satisfaction.
- pour le laboratoire L3, une concentration en Ni est en dehors de la gamme de satisfaction. Le plomb présente deux valeurs de Z-score supérieures à 2 et la troisième valeur avoisine 2. Ce résultat est suspect, puisque la gamme  $[2, 3]$  ne devrait comporter que 2,5% des résultats.
- De même, les résultats des laboratoires L5 et L7 avec deux valeurs de Z-scores proches de ou supérieures à 2 peuvent sembler suspects, respectivement pour Ni et Cd.

Cette deuxième version du Z-score est moins sélective que celle présentée dans le corps du texte, mais elle reflète les mêmes tendances.

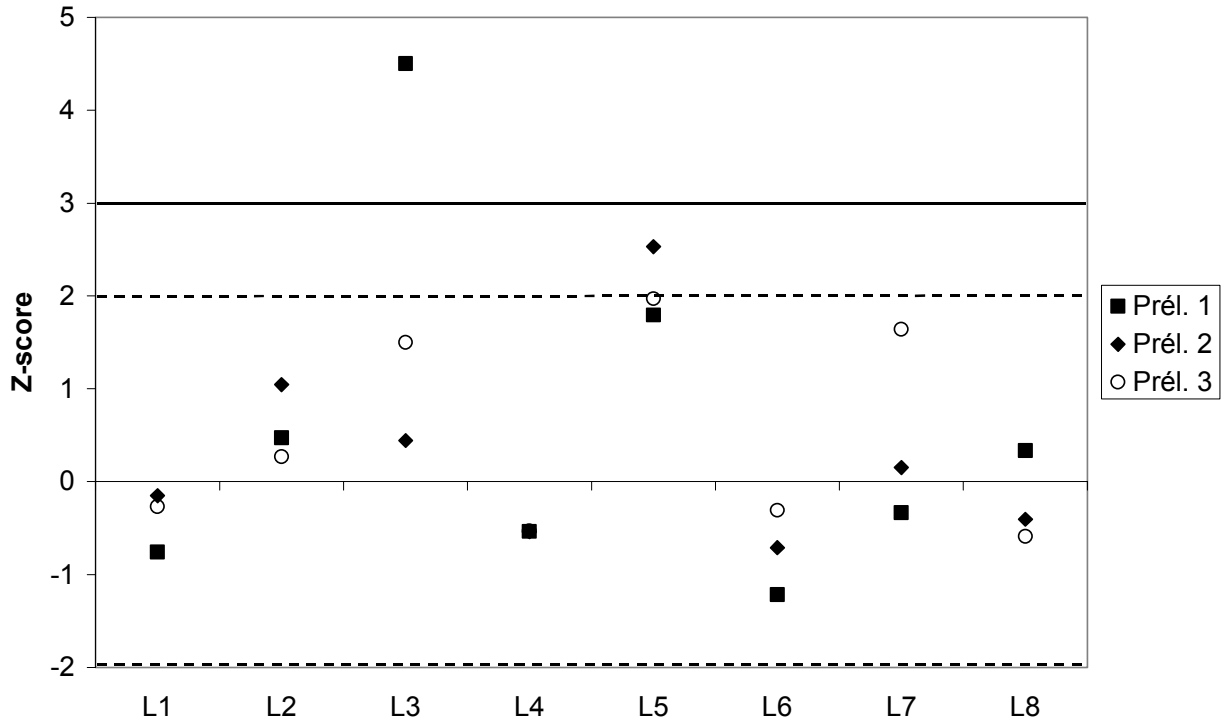


Graphique 18 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires - As

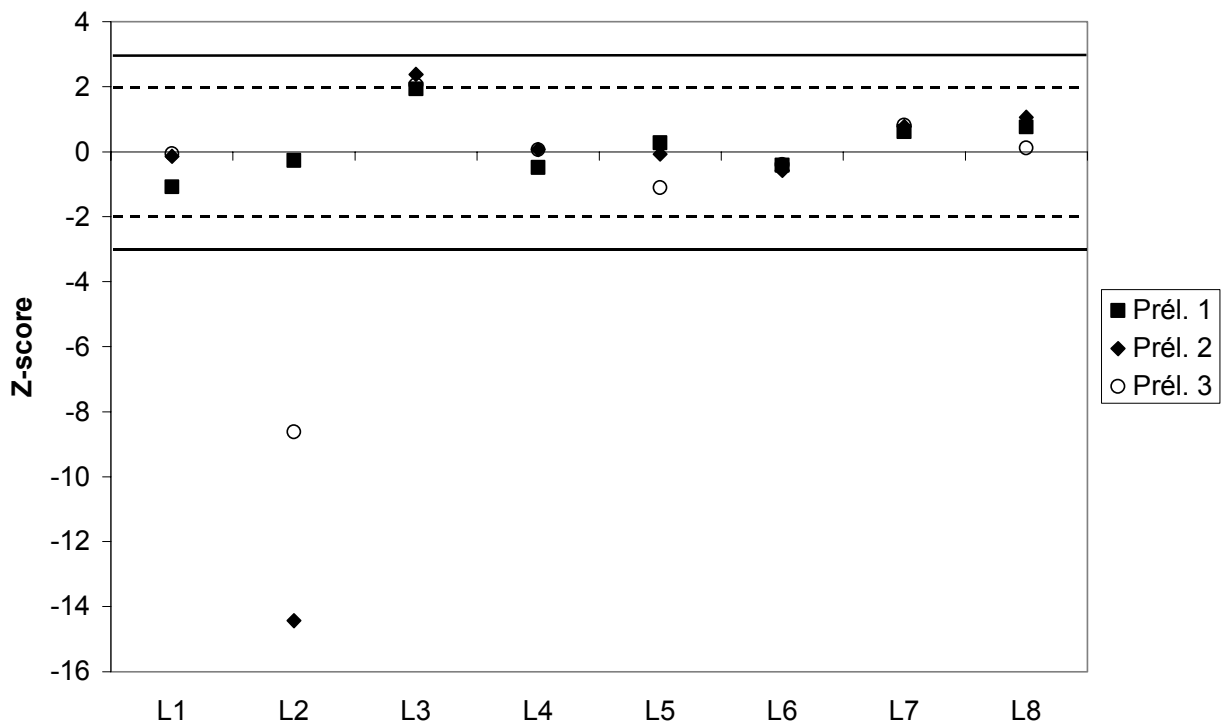


Graphique 19 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires - Cd





Graphique 20 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires - Ni



Graphique 21 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires - Pb