

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

VERIFICATION DE LA QUALITE ET VEILLE TECHNOLOGIQUE SUR LES FILTRES UTILISES POUR LA MESURE DES METAUX DANS LES PM₁₀

Laurent ALLEMAN (LCSQA-IMT Lille Douai)

Vérifié par Sabine Crunaire, le 21 mai 2021

Approuvé par Nadine Locoge, le 27 mai 2021

SYNTHESE

Comme chaque année, le LCSQA-IMT Lille Douai assure un rôle de conseil, de transfert de compétence et d'expertise vers les AASQA, soit directement ou par l'intermédiaire de groupe de travail dans le domaine de la mesure des polluants métalliques dans les particules atmosphériques. En 2020, ce travail inclut l'analyse de filtres vierges en fibre de quartz précommandés par les AASQA et achetés en lots par SynAir'GIE. Cette année, 2 lots de filtres en fibre de quartz QMA Whatman GE (1300 filtres) et 1 lot de filtres QAT-UP Palflex (825 filtres) ont été contrôlés et caractérisés chimiquement vis à vis de leurs teneurs en métaux et métalloïdes. Les 3 lots testés ont été validés car les teneurs des 4 métaux réglementés mesurés sur les filtres vierges testés étaient du même niveau que les lots des années précédentes.

ABSTRACT

As every year, LCSQA-IMT Lille Douai plays an advisory role, transferring skills and expertise to AASQA, either directly or through working groups in the field of measuring metal pollutants in atmospheric particles. In 2020, this work includes the analysis of virgin quartz fiber filters pre-ordered by the AASQA and purchased in batches by SynAir'GIE. This year, 2 batches of QMA Whatman GE quartz fiber filters (1300 filters) and 1 batch of QAT-UP Palflex filters (825 filters) were controlled and chemically characterized for their metal and metalloid contents. The 3 batches tested were validated as their contents for the 4 regulated metals measured on the virgin filters were at the same level as the previous years' batches

1. CONTEXTE

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 PM₁₀ en accord avec les Directives européennes en vigueur (2008/50/CE et 2004/107/CE modifiées par la Directive 2015/1480/CE).

Les objectifs de l'IMT Lille Douai, au sein du LCSQA, sont :

- d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissances auprès des AASQA concernant l'analyse des métaux dans l'air ambiant notamment au travers de GT et CS ;
- de procéder à des analyses et des études 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 et de faciliter l'acquisition de données, tout en respectant les objectifs de qualité des directives ;
- de participer à la valorisation des activités de surveillance et des études menées en collaborations avec les AASQA.

2. 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 l'arrêté du 17 juillet 2019 modifiant l'arrêté du 19 avril 2017 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant). 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 PM₁₀ en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence NF EN 14902 (2005) ou suivant une méthode démontrée équivalente.

Sur le territoire français, la mesure des métaux dans les particules PM₁₀ est réalisée par l'ensemble des AASQA, lors de prélèvements en continu ou ponctuels, dans le cadre de la surveillance réglementaire.

Dans ce contexte, le rôle du LCSQA-IMT Lille Douai inclut à la fois du développement métrologique (test de nouveaux supports de prélèvement 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 à l'AASQA, test et/ou distribution de filtres vierges en fibre de quartz, élaboration de filtres de tests impactés de PM₁₀, campagnes de comparaison inter-laboratoires tous les deux ou trois ans) mais aussi de la veille technologique (méthodologies et instrumentations), de la réflexion sur la stratégie de prélèvement et de la valorisation des mesures, notamment dans le cadre du programme CARA.

En 2020, les travaux réalisés dans le cadre du LCSQA ont porté sur les actions suivantes :

- La transmission de connaissances techniques auprès des AASQA et des laboratoires associés au travers d'échanges (email, téléphone).
- La validation de filtres vierges en fibre de quartz fournis par SynAir'GIE. Les filtres ont été achetés par lots et leurs caractéristiques chimiques ont été contrôlées pour chaque lot sur un sous-échantillon de 10 filtres vierges. En 2020, 3 lots de filtres en fibre de quartz (2

lots QMA Whatman GE - 1300 filtres et 1 lot QAT-UP Palflex - 825 filtres) ont été validés puis transmis auprès de 13 AASQA.

- La participation à la CS « Anticipation », aux GT « Stratégie BC et PUF » et « Observatoires nationaux ».

3. TRANSMISSION DES CONNAISSANCES

Depuis 1999, grâce à des collaborations avec les AASQA, aux travaux menés dans le cadre de programmes de recherche (ANR, ADEME, PRIMEQUAL, ANSES ...), à la participation aux groupes de travail européens sur les normes NF EN 14902 et EN 15841 ou AFNOR (NF X43-014) ainsi qu'aux essais de comparaison inter-laboratoires européens (EMEP, JRC, IRMM, NILU, NRC), le LCSQA-IMT Lille Douai a acquis une expérience théorique et 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 du travail consiste à transférer cette expertise 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, tant pour les mesures sur les aérosols que sur les dépôts atmosphériques et incluant notamment la problématique de la gestion des blancs de filtre.
- par 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 du guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant (LCSQA : Guide Technique et Méthodologique de l'Analyse de l'Arsenic, Cadmium, Nickel et Plomb dans l'Air Ambiant, 2012).
- par le transfert d'expertise dans le cadre des travaux du groupe de travail sur les incertitudes (concernant les métaux), du groupe de travail sur la caractérisation des PM (GT Carbone suie et Particules fines) et des Commissions de Suivi (CS « Métrologie » et CS « Anticipation »).
- 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 apportionment).
- enfin, par la valorisation et la diffusion des travaux du LCSQA-IMT Lille 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 PM₁₀ dans la région Nord-Pas de Calais (Waked et al., 2014 ; Belis et al.,

2019), en Rhône Alpes (Srivastava et al., 2018) ou d'autres sites en France (Weber et al., 2019).

4. FOURNITURES DE FILTRES VIERGES

Les particules PM₁₀, 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 en quartz 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 peuvent parfois être du même ordre de grandeur que les teneurs dans les PM₁₀ prélevées dans l'air ambiant (sites ruraux ou périurbains). Le rôle du LCSQA-IMT Lille Douai dans le choix des filtres s'articule autour de deux actions : (1) le contrôle et la validation de filtres en fibre de quartz fournis aux AASQA ; (2) une veille auprès des différents fournisseurs concernant le type et la qualité des filtres disponibles sur le marché.

4.1 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, des contrôles de la teneur en métaux sont réalisés avant la mise en service de chaque nouveau lot de fabrication par les AASQA.

Ils sont effectués en prélevant de façon aléatoire dix filtres vierges d'un même numéro de lot qui sont préparés et analysés suivant les préconisations de la norme NF EN 14902 pour l'analyse des métaux dans les PM₁₀ à savoir : solubilisation par minéralisation au four micro-ondes à 220°C pendant 20 mn en milieu HNO₃/H₂O₂ (3/1) puis analyse des métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) par ICP-MS avec cellule de collision (gaz He) et/ou de réaction (gaz H₂).

4.2 Contrôle de filtres en fibre de quartz

Depuis de nombreuses années, l'IMT Lille Douai assure, dans le cadre du LCSQA, l'estimation du niveau de blanc des filtres en fibre de quartz de 47 mm utilisés pour la mesure des métaux réglementés. Jusqu'en 2018, ces filtres étaient financés par le LCSQA, puis en 2019, du fait des restrictions budgétaires les AASQA ont acheté elles-mêmes les filtres pour leur consommation propre et envoyé un lot de 10 filtres vierges à tester par le LCSQA-IMT Lille Douai avant de les mettre en circulation dans leur région.

Au final, cette solution s'est avérée au global plus onéreuse car la quantité de filtres achetés par chaque AASQA est faible et cela démultiplie les analyses avec des délais également rallongés. Par ailleurs, cette procédure ne permettait plus d'avoir une homogénéité des supports sur l'ensemble de la France, indispensable pour les métaux à faibles teneurs dans l'air.

En 2020, SynAir’GIE a proposé aux AASQA de procéder à un achat groupé de ces filtres (Whatman GE ou Pall) dont elles avaient besoin auprès de fournisseurs dans le cadre de son activité « achats groupés » mais hors marchés publics (après appel de fonds auprès des AASQA partenaires). Les lots de filtres achetés en début d’année par SynAir’GIE ont été analysés et validés à partir d’un échantillon aléatoire de 10 filtres pour chacun des lots par le LCSQA-IMT Lille Douai (moyenne des blancs et calculs de limite de détection/quantification). Les lots ainsi validés ont ensuite été envoyés par le LCSQA-IMT Lille Douai et facturés par SynAir’GIE aux AASQA qui les ont commandés.

Les filtres en quartz 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 2020, nous avons validé les filtres en quartz de 47 mm de diamètre provenant de la marque Whatman GE (2 lots de fabrication QMA) et de la marque Pall (1 lot de fabrication QAT-UP).

Les teneurs moyennes des 4 éléments ciblés sont rappelées, par numéro de lot dans les tableaux 1 à 3.

Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 17009593

	As	Cd	Ni	Pb
Teneur (ng/filtre)	0,14	0,07	28,2	3,2
LD_{tech.} (ng/filtre)	0,05	0,04	0,04	0,04
LD_{méth.} (ng/filtre)	0,22	0,56	11,4	1,6

Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 17031634

	As	Cd	Ni	Pb
Teneur (ng/filtre)	0,16	0,11	56,2	2,6
LD_{tech.} (ng/filtre)	0,05	0,04	0,04	0,04
LD_{méth.} (ng/filtre)	0,3	0,37	23,0	1,1

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 20756

	As	Cd	Ni	Pb
Teneur (ng/filtre)	0,16	<LD _{tech.}	47,3	1,5
LD_{tech.} (ng/filtre)	0,05	0,04	0,04	0,04
LD_{méth.} (ng/filtre)	0,21	0,02	49,1	1,2

Les analyses en V, Cu, Mn, Co, Cr, Zn, Sb, Se, Sn et Tl ont également été effectuées sur ces lots de filtres mais ne sont données qu'à titre indicatif (Tableaux 4 à 6) car cela concerne des éléments non réglementés dans l'air ambiant. En effet, la méthode utilisée (NF EN 14902 : 2005 avec mélange HNO₃/H₂O₂) 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 PM₁₀). Des travaux précédents du LCSQA-IMT Lille Douai (rapport LCSQA, 2014) ont toutefois montré qu'à l'exception du Cr, ces éléments étaient mesurables et l'application de la norme EN 14902 permettait d'obtenir des critères de qualité comparables aux métaux réglementés.

Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 17009593

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn	Sb	Se	Sn	Tl
Teneur (ng/filtre)	0,6	7,7	10,7	0,9	167	190	2,0	<LD _{tech}	3,7	<LD _{tech}
LD_{tech.} (ng/filtre)	0,02	0,29	0,2	0,01	0,5	13	0,02	0,6	0,2	0 008
LD_{méth.} (ng/filtre)	0,2	2,4	4,4	0,5	31,4	534	0,7	0,3	1,7	0 005

Tableau 5 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 17031634

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn	Sb	Se	Sn	Tl
Teneur (ng/filtre)	0,8	14,9	16,5	3,1	232	151	4,8	<LD _{tech}	3,7	<LD _{tech}
LD_{tech.} (ng/filtre)	0,03	0,29	0,2	0,01	0,5	13	0,02	0,6	0,2	0 008
LD_{méth.} (ng/filtre)	0,4	8,4	11,3	2,0	66,7	550	1,7	0,4	0,6	0 003

Tableau 6 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 20756

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn	Sb	Se	Sn	Tl
Teneur (ng/filtre)	0,5	3,1	16,5	0,9	202	27	10,4	<LD _{tech}	2,0	<LD _{tech}
LD_{tech.} (ng/filtre)	0,02	0,29	0,2	0,01	0,5	13	0,02	0,6	0,2	0 008
LD_{méth.} (ng/filtre)	1,6	11,1	20,8	1,4	148	16	4,1	0,2	2,3	0 004

Les limites de détection méthodologique ($LD_{\text{méth.}}$) et technique ou analytique ($LD_{\text{tech.}}$) 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 σ l'écart-type calculé à partir de la moyenne des dix mesures de concentrations. La $LD_{\text{méth.}}$ reflète surtout les variations des teneurs en élément contenu dans les filtres vierges.

Tableau 7 : 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 m³)

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

* Rapport LCSQA. Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, 2007.

Dans le tableau 7, les valeurs cibles des 1^{ère} et 4^{ème} directives ont été multipliées par 168 (volume d'une semaine de prélèvement à 1 m³/h) pour être exprimées en ng/filtre et non pas en ng/m³. Ces teneurs sont très inférieures (d'un facteur 10 à 100) au Seuil d'Evaluation Inférieur (SEI ou LAT) ou aux teneurs moyennes urbaines françaises pour des prélèvements hebdomadaires. Elles sont toutefois plus variables et plus proches des valeurs moyennes mesurées en France en site urbain de fond (Tableau 7) dans le cas du Nickel, ce qui montre l'importance du respect des procédures de gestion et de stockage des filtres neufs.

5. CONCLUSIONS

Les travaux réalisés en 2020 par le LCSQA-IMT Lille Douai ont porté notamment sur la validation de filtres vierges en fibre de quartz achetés par SynAir'GIE dans le cadre de son activité « achats groupés » puis transmis aux AASQA, permettant d'obtenir une assurance qualité des filtres utilisés pour la surveillance des métaux réglementés. L'utilisation de la centrale d'achat de SynAir'GIE permet de simplifier la procédure, de réduire les coûts et de maintenir l'assurance qualité rendue indispensable au vu des faibles teneurs en métaux actuellement mesurées dans l'air au niveau national. Les 3 nouveaux lots testés cette année ont été validés car les teneurs pour les 4 métaux réglementés mesurés sur les filtres vierges testés étaient du même niveau que les lots des années précédentes.

6. REFERENCES

- Belis C.A., D. Pernigotti, G. Pirovano, O. Favez, J.L. Jaffrezo, J. Kuenen, H. Denier van Der Gon, M. Reizer, V. Riffault, L.Y. Alleman, M. Almeida, F. Amato, A. Angyal, G. Argyropoulos, S. Bande, I. Beslic, J.-L. Besombes, M.C. Bove, P. Brotto, G. Calori, D. Cesari, C. Colombi, D. Contini, G. De Gennaro, A. Di Gilio, E. Diapouli, I. El Haddad, H. Elbern, K. Eleftheriadis, J. Ferreira, M. Garcia Vivanco, S. Gilardoni, B. Golly, S. Hellebust, P. K. Hopke, Y. Izadmanesh, H. Jorquera, K. Krajsek, R. Kranenburg, P. Lazzeri, F. Lenartz, F. Lucarelli, K. Maciejewska, A. Manders, M. Manousakas, M. Masiol, M. Mircea, D. Mooibroek, S. Nava, D. Oliveira, M. Paglione, M. Pandolfi, M. Perrone, E. Petralia, A. Pietrodangelo, S. Pillon, P. Pokorna, P. Prati, D. Salameh, C. Samara, L. Samek, D. Saraga, S. Sauvage, M. Schaap, F. Scotto, K. Segal, G. Siour, R. Tauler, G. Valli, R. Vecchi, E. Venturini, M. Vestenius, A. Waked, E. Yubero, (2019). *Evaluation of receptor and chemical transport models for PM₁₀ source apportionment*, Atmospheric Environment X; Vol 5, Janv. 2020.
- Weber S., D. Salameh, A. Albinet, L. Y. Alleman, A. Waked, J. L. Besombes, V. Jacob, G. Guillaud, B. Mesbah, B. Rocq, A. Hulin, M. Dominik-Segue, E. Chretien, J. L. Jaffrezo, O. Favez (2019). *Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach*, Atmosphere, Vol 10, 310.
- Srivastava D., S. Tomaz, O. Favez, G.-M. Lanzafame, B. Golly, J.-L. Besombes, L. Y. Alleman, J.-L. Jaffrezo, V. Jacob, E. Perraudin, E. Villenave and A. Albinet (2018). *Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1: a one-year campaign in Grenoble (France)*, Science of the Total Environment, Vol 624, pp 1598-1611, 15/05/2018.
- 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.
- Gerboles M., D. Buzica, R.J.C. Brown, R.E. Yardley, A. Hanus-Ilmar, M. Salfinger, B. Vallant, E. Adriaenssens, N. Claeys, E. Roekens, K. Segal, 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 PM₁₀ in Europe*, Atmospheric Environment, 45, 3488-3499.
- Aas W., L. Y. Alleman, E. Bieber, D. Gladtko, J.-L. Houdret, V. Karlsson, C. Monies (2009). *Comparison of methods for measuring atmospheric deposition of arsenic, cadmium, nickel and lead*, Journal of Environmental Monitoring, 11, 1276-1283.
- Rapport LCSQA (2007). Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant.
- Rapport LCSQA (2009). Surveillance des métaux.
- Guide Technique et Méthodologique de l'Analyse de l'Arsenic, Cadmium, Nickel et Plomb dans l'Air Ambiant, (2012).
- Rapport LCSQA (2014). Surveillance des métaux dans les particules en suspension.