



DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX DE REFERENCE (MR) SOUS FORME DE FILTRES IMPACTES EN PM<sub>2,5</sub> POUR LA QUANTIFICATION DES METAUX REGLEMENTES AS, NI, CD, PB ET LE SUIVI DES METAUX CU, MN, CO, V

Avril 2023

Groupement d'intérêt scientifique





Travaux réalisés par le LNE



dans le cadre du

Laboratoire Central de  
Surveillance de la Qualité de l'Air

**DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX DE REFERENCE (MR)  
SOUS FORME DE FILTRES IMPACTES EN PM<sub>2,5</sub> POUR LA  
QUANTIFICATION DES METAUX REGLEMENTES AS, NI, CD,  
PB ET LE SUIVI DES METAUX CU, MN, CO ET V**

---

Caroline Oster (LNE)  
Alexandre Bescond (LNE)

*Vérification : Béatrice Lalère (LNE), le 2 mars 2023*

*Approbation : Tatiana Macé (LNE), le 18 avril 2023*

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

---

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

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

## TABLE DES MATIERES

---

<b>RESUME</b> .....	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>6</b>
<b>REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>8</b>
<b>2. OBJECTIF</b> .....	<b>9</b>
<b>3. CHOIX DU MATERIAU CANDIDAT ET DU FILTRE</b> .....	<b>10</b>
3.1 Analyse par fluorescence X (FX) .....	10
3.2 Choix du filtre vierge pour dépôt.....	12
<b>4. MISE AU POINT DE LA METHODE DE GENERATION D'AEROSOL</b> .....	<b>12</b>
4.1 Développement de la méthode de génération d'aérosol .....	12
4.2 Optimisation du temps de chargement.....	14
<b>5. AMELIORATION DU SYSTEME DE GENERATION D'AEROSOL</b> .....	<b>18</b>
5.1 Amélioration du système de génération des aérosols .....	18
5.2 Comparaison dans le cadre du projet européen JRP AEROMET I (EURAMET).....	20
5.2.1 Analyse par ICP MS .....	20
5.2.2 Résultats.....	21
5.2.3 Conclusion .....	25
5.3 Chargement d'un lot test à 1,5 mg de PM <sub>10</sub> .....	25
<b>6. PRODUCTION ET CARACTERISATION DES LOTS CHARGES EN PM<sub>2,5</sub> A 1,5 MG DE CENDRES (LOT1) ET A 2,5 MG DE CENDRES (LOT2)</b> .....	<b>27</b>
6.1 Production des LOT1 et LOT2 en PM <sub>2,5</sub> .....	27
6.2 Comparaison bilatérale avec l'IMT Nord Europe.....	28
6.2.1 Principe de la dilution isotopique .....	29
6.2.2 Quantification par ajouts dosés.....	30
6.2.3 Analyse des filtres vierges .....	30
6.2.4 Résultats de la comparaison.....	30
6.2.4.1 Résultats obtenus par le LNE .....	30
6.2.4.2 Résultats obtenus par l'IMT Nord Europe .....	32
6.2.4.3 Comparaison des résultats .....	33
6.3 Caractérisation des lots par exploitation des résultats des comparaisons .....	34
6.3.1 Lot 2.....	34
6.3.2 Lot 1.....	36
6.4 Conclusion .....	37

<b>7. ANALYSE DE L'HETEROGENEITE DES LOTS PRODUITS .....</b>	<b>37</b>
7.1 Caractérisation du matériau initial .....	38
7.2 Evaluation de l'incertitude du système aérosol.....	44
<b>8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>45</b>
<b>9. REFERENCES .....</b>	<b>47</b>
<b>10. LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>49</b>

## RESUME

---

Conformément aux recommandations des directives européennes 2008/50/CE et 2004/107/CE, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) effectuent régulièrement des prélèvements de métaux dans l'air ambiant sur des filtres qui sont ensuite analysés par des laboratoires d'analyse.

Tous les 3 ans, le LCSQA organise avec ces laboratoires d'analyse des campagnes d'inter-comparaison en France au cours desquelles les laboratoires quantifient les quatre métaux réglementés, arsenic, cadmium, nickel et plomb directement sur des filtres impactés par des poussières atmosphériques.

Aussi, afin d'assurer une traçabilité de l'ensemble du processus de mesure, à savoir la partie "prélèvement", la partie "minéralisation" et la partie "analytique" de l'analyse, le LNE a développé en 2010 un Matériau de Référence Certifié (MRC) sous forme de filtres impactés en PM<sub>10</sub> pour les 4 métaux réglementés qui est arrivé à épuisement en 2019.

Pour anticiper de potentielles évolutions suite à la publication de l'avis de l'Anses relatif à l'identification, la catégorisation et la hiérarchisation de polluants actuellement non réglementés pour la surveillance de la qualité de l'air (saisine n° « 2015\_SA\_0216 »), tout en garantissant la traçabilité métrologique des analyses, le LNE a proposé de fournir de nouveaux matériaux impactés en PM<sub>2,5</sub>.

Le matériau candidat retenu est celui d'une cendre d'incinération de déchets industriels.

Durant la période 2019-2021, une procédure simultanée de sélection des particules PM<sub>2,5</sub> et de dépôt homogène de ces mêmes particules sur filtre a été mise au point à 2 niveaux de masse (1,5 mg et 2,5 mg de matériau déposé).

Les essais conduits en 2021 et 2022 ont révélé une dispersion importante des résultats lors de la production d'une centaine de filtres.

Si les 2 lots de matériaux ne peuvent être strictement considérés comme des Matériaux de Références Certifiés du fait des incertitudes élevées, ils constituent néanmoins un matériau de référence (MR) très acceptable pour vérifier la qualité des analyses de routine (QA/QC) en As, Ni, Cd, Pb, Mn, Cu, Co et V des laboratoires de terrain à des niveaux compris entre 100 et 5 000 ng selon les éléments et pour des incertitudes élargies relatives d'environ 15 à 30%.

## ABSTRACT

---

In accordance with the recommendations of European directives 2008/50/EC and 2004/107/EC, the French Air Quality Monitoring Networks (AASQA) regularly sample metal in the ambient air on filters which are then analysed by analytical laboratories.

Every three years, the French Central laboratory for monitoring air Quality (LCSQA) organises interlaboratory comparison with these analytical laboratories in France during which the laboratories quantify the four regulated metals (arsenic, cadmium, nickel and lead) directly on filters impacted with atmospheric dust.

In order to ensure the traceability of all the measurement process, i.e. "sampling", "mineralisation" and "analytical" parts of the analysis, LNE developed in 2010 a Certified Reference Material (CRM) which were PM<sub>10</sub> impacted filters for the four regulated metals, which will be exhausted in 2019.

To anticipate potential developments following the publication of Anses opinion on the identification, categorisation and prioritisation of currently unregulated pollutants for air quality monitoring (opinion no. "2015\_SA\_0216 »), while guaranteeing the metrological traceability of analyses, LNE proposed to supply new PM<sub>2.5</sub> impacted materials.

The candidate material selected is an industrial waste incineration ash.

During the 2019-2021 period, a simultaneous procedure for selecting PM<sub>2.5</sub> particles and depositing them homogeneously on filters was developed at 2 mass levels (1,5 mg and 2,5 mg of deposited material).

The tests carried out in 2021 and 2022 revealed a wide deviation of results for the production of around a hundred filters.

If the 2 batches of materials cannot be strictly considered as Certified Reference Materials because of the high uncertainties, they nevertheless constitute a very acceptable reference material (RM) to check the quality of routine analyses (AQ/CQ) for As, Ni, Cd, Pb, Mn, Cu, Co and V in the field laboratories at levels between 100 and 5 000 ng depending on the elements and for relative expanded uncertainties of about 15 to 30%.



## REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

---

Nous adressons tous nos remerciements à :

- Véronique Ferré (LNE) pour la réalisation des analyses en fluorescence X,
- Sébastien Marmin (LNE) pour la réalisation des analyses statistiques liées à la caractérisation du matériau de référence et à l'estimation de l'hétérogénéité l'aérosol,
- Armelle Bouchet de la société RADWAG pour le prêt du système automatisé de pesée RMC 4.YF,
- Laurent Alleman (IMT Nord Europe) et son équipe pour leur implication dans la comparaison bilatérale.

## 1. INTRODUCTION

Chaque année, environ quatre millions de décès sont attribués à l'exposition au caractère nocif des métaux lourds dans l'air ambiant [1]. En conséquence, l'UE a mis en œuvre les directives relatives à la qualité de l'air qui rendent obligatoire la surveillance de ces métaux. Pour rappel, la directive cadre 96/62/EC fixe une contrainte réglementaire à la mesure de quatre éléments métalliques, As, Cd, Ni et Pb, présents dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Les directives 2008/50/CE [2] et 2004/107/CE [3] modifiées par la directive 2015/1480/CE, ainsi que le décret et l'arrêté du 21 octobre 2010 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 en Pb ou à des valeurs cibles en As, Cd et Ni. Les directives filles précisent un objectif de qualité à atteindre qui est une incertitude maximale de 25 % pour Pb et de 40 % pour les trois autres éléments.

Ainsi, en considérant un prélèvement hebdomadaire de 168 m<sup>3</sup> généralement réalisé par les AASQA pour différentes typologies de site, les valeurs limites correspondent à celles exprimées dans le tableau 1.

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
valeur cible ng/m <sup>3</sup>	6	5	20	500
valeur cible ng/filtre	1008	840	3360	84000

**Tableau 1 : Valeurs cibles pour les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques pour un prélèvement hebdomadaire de 168 m<sup>3</sup>**

Or, usuellement, les valeurs moyennes mesurées en zones urbaines françaises, pour des prélèvements hebdomadaires de 168 m<sup>3</sup> sont nettement inférieures comme indiquées dans le tableau 2.

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
valeur moyenne ng/filtre	118 ± 67	67 ± 34	538 ± 218	3746 ± 3360

**Tableau 2 : Valeurs moyennes de sites urbains en France (période 2000-2005) pour des prélèvements hebdomadaires de 168 m<sup>3</sup>**

Il est donc essentiel de pouvoir effectuer des mesures précises et traçables pour surveiller les niveaux de métaux dans l'air ambiant, afin d'assurer la sécurité de la population et évaluer l'impact des mesures mises en œuvre pour l'amélioration de la qualité de l'air. Un des moyens d'atteindre des mesures de bonne qualité est d'utiliser des matériaux de référence (MR).

Il existe plusieurs MR constitués uniquement de particules en suspension dans l'air contenant des concentrations significatives de métaux (NIST 1648a et NIES no. 28). Cependant, même si les échantillons de particules en suspension dans l'air sont généralement collectés sur des filtres, très peu de MR incluent le composant filtre à l'exception du NIST 2783 indisponible à ce jour.

## 2. OBJECTIF

---

Pour répondre à ce manque en termes de traçabilité, le LNE a proposé de fournir de nouveaux matériaux impactés en  $PM_{2,5}$ .

En 2010, une précédente étude LCSQA [4] avait conduit à la mise à disposition auprès des AASQA d'un MRC en  $PM_{10}$  intégrant le filtre de prélèvement, ce qui permettait alors de valider les procédures de minéralisation et d'analyse.

Arrivé à épuisement, il a été décidé de procéder à l'élaboration d'un nouveau matériau filtre impacté en  $PM_{2,5}$ .

En tenant compte de l'expérience de la fabrication du précédent matériau en  $PM_{10}$  [5], plusieurs étapes ont été fixées.

L'étape 1 a porté sur le choix du matériau candidat pour lequel une analyse par spectrométrie de fluorescence X a été réalisée.

L'incinération des déchets dans l'UE a atteint 64 millions de tonnes en 2015 [6]. Elle permet de réduire le volume et le poids des déchets. Cependant, les incinérateurs ont été qualifiés de sources fixes de polluants atmosphériques toxiques, car ils génèrent des sous-produits tels que des cendres volantes et des polluants gazeux, qui sont considérés comme dangereux. Les conditions de fonctionnement des incinérateurs ont également été corrélées avec l'émission de métaux lourds déjà présents dans les déchets introduits dans l'incinérateur. Les métaux ne sont pas détruits pendant la combustion, mais sont répartis dans les cendres résiduelles, les cendres volantes et les gaz rejetés [7]. Ainsi, ces cendres peuvent être considérées comme suffisamment représentatives des particules atmosphériques généralement quantifiées en milieu urbain pour la surveillance de la qualité de l'air. Par ailleurs, elles contiennent également les éléments que l'ANSES recommande de mesurer [8].

Un matériau de cendres d'incinération de déchets industriels a finalement été retenu notamment pour garantir les évolutions réglementaires pour les futurs polluants à suivre tels que Cu, Mn, Co et V, mais également à terme pour les éléments Fe, Cr, Zn et Hg.

Alors que l'élaboration du précédent MR avait été menée par écrasement de cendres de déchets ménagers sur filtre, il a été décidé de s'appuyer sur les compétences du LNE en matière de mesure des tailles de particules et de génération d'aérosol pour produire les nouveaux matériaux.

L'étape 2 menée en 2019-2020 a consisté à mettre au point la génération d'aérosol à partir des cendres et d'optimiser le temps de prélèvement par rapport à la quantité déposée et les teneurs envisagées au plus près des valeurs observées en milieu urbain. En effet, plus la masse à déposer est importante, plus le temps de prélèvement est conséquent, plus la production journalière de filtres est limitée, sans compter que certains aspects de colmatage du système ont été observés durant ces phases de mise au point.

Ces essais ont été menés en collectant des particules  $PM_{10}$ . Comme le système a été amélioré, notamment en ajoutant un analyseur APS pour suivre en temps réel les distributions de tailles entre  $0,5 \mu m$  et  $20 \mu m$  et le TEOM pour suivre en temps réel la concentration massique particulaire vers des cyclones  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$ , il a été possible d'envisager la préparation de filtres impactés avec des particules de  $PM_{2,5}$ .

Lors de l'étape 3, une quinzaine de filtres chargés en particules PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> après dépôt d'environ 2,5 mg de cendres industrielles ont été distribués pour analyses dans le cadre du projet européen JRP AEROMET (EURAMET) [6], auprès de laboratoires internationaux experts (le NPL et le NTUA) dans le domaine des mesures d'air ambiant afin d'estimer la reproductibilité de la procédure de fabrication et de quantification des filtres. Cette étape de comparaison [9] avait pour but de confirmer ou non une instabilité significative de l'ensemble « filtres + particules » due au transport de ces matériaux. Lors de l'étude précédente 2010-2012 [5], il avait été également démontré une stabilité à moyen terme et long terme, du fait de la nature des cendres d'incinération à haute température et de la robustesse du dépôt d'imprégnation sur filtre, puisqu'aucune perte de matière n'avait été observée lors de son transport.

Dans une étape 4, il convenait d'évaluer la proportionnalité des teneurs en éléments d'intérêt en fonction des masses déposées par génération d'aérosol lors de la production de quelques filtres avec un dépôt de 1,5 mg de cendres.

Enfin, l'étape 5 menée en 2021 a permis de lancer une production de 2 lots d'une centaine de filtres chacun et de réaliser une comparaison bilatérale avec l'IMT Nord Europe après sélection d'environ 15 filtres pour chaque lot. Une exploitation statistique a permis d'estimer l'incertitude élargie pour chaque élément et niveau de teneurs des 2 lots produits.

### **3. CHOIX DU MATERIAU CANDIDAT ET DU FILTRE**

---

Les particules présentes dans l'air ambiant sont constituées à la fois de particules naturelles d'activités géothermiques, volcaniques, de vents violents, de transport de sable provenant de régions désertiques [10], mais aussi de particules anthropiques émises par des activités humaines, type incinération de déchets, processus industriels, chantiers de construction, trafic routier, chauffage des bâtiments auxquelles s'ajoutent des particules formées par combinaison chimique à partir de précurseurs gazeux polluants tels que les COV, l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et les dérivés soufrés liés aux émissions de SO<sub>2</sub>.

Les études toxicologiques suggèrent que des métaux de transition tels que le vanadium, le fer, le nickel, le chrome, le cuivre, le zinc et le manganèse comptent parmi les composants des particules présentant un potentiel toxique [11].

Ainsi, pour tenir compte de l'avis de l'Anses en saisine n° « 2015\_SA\_0216 » qui suggère en plus des 4 métaux réglementés, une surveillance du manganèse, du cuivre, du cobalt et du vanadium, le matériau retenu est celui d'un lot d'environ 5 kg provenant de l'incinération de déchets industriels. Sa composition chimique globale a été évaluée par fluorescence X (FX).

#### **3.1 Analyse par fluorescence X (FX)**

Le LNE dispose d'un spectromètre, sous balayage hélium, de fluorescence X compact à dispersion d'énergie type MINIPAL 4 de Panalytical™ équipé d'un tube molybdène 9W pour une tension d'accélération maximale de 30 kV.

L'appareil peut fonctionner en mode étalonnage avec des étalons dont la matrice doit correspondre à celle des échantillons, car la nature et la densité du matériau influencent de façon très significative l'intensité du rayonnement en mode « standardless » qui utilise les paramètres fondamentaux, et donc est indépendant de la nature des étalons.

L'échantillon de cendres est déposé sur une quantité d'acide borique, puis compacté en surface au moyen d'une presse afin de former une pastille dont la surface est composée de la matière à analyser. L'analyse est effectuée en mode « standardless » à tension maximale et intensité variable selon la plage d'éléments légers ou lourds. Ce mode utilise des paramètres fondamentaux et ne tient pas compte de la nature et de la densité du matériau à évaluer qui peuvent influencer significativement l'intensité du rayonnement. La durée du balayage spectral est de 300s, du sodium au bismuth.

Ainsi, l'analyse FX est considérée dans ce cas comme une semi-quantification des éléments détectés. Par ailleurs, une nette présence de carbonate a été détectée par analyse qualitative au test d'effervescence par addition d'HCl sur les cendres.

L'expression des résultats est établie pour chaque élément significativement détecté. Les résultats exprimés en % sont indiqués dans le tableau 3.

Eléments	Moyenne de 3 mesures
Ca	59,5 %
Cl	10,4 %
Fe	4,8 %
Na	4,7 %
S	4,3 %
Al	3,6 %
K	2,7 %
Si	2,7 %
Br	2,3 %
Zn	1,5 %
Ti	1,2 %
Mg	0,5 %
Pb	0,5 %
Ba	0,3 %
Cu	0,3 %
Mn	0,3 %
Ni	0,09 %
Cr	0,09 %

Sr	0,08 %
Hg	0,06 %
As	0,06 %
V	0,03 %

Tableau 3 : Teneur en % (g/g) éléments significativement détectés en FX

### 3.2 Choix du filtre vierge pour dépôt

La qualité des filtres est importante non seulement au niveau des teneurs résiduelles des éléments cibles, mais aussi en raison de possibles interférences qui pourraient être générées. Ainsi, il est identifié que le nickel, le chrome, le fer et le zinc sont des éléments pour lesquels les teneurs résiduelles apportées par les médias filtrants sont conséquentes voire dans le cas du nickel plus importantes que les teneurs prélevées dans l'air ambiant.

De même, la minéralisation acide nitrique + eau oxygénée, généralement recommandée par la norme NF EN 14902 (2005) [12], peut être aussi effectuée avec un mélange acide nitrique + acide fluorhydrique. Dans ce cas, les filtres quartz complètement dissous induisent des blancs accrus en nickel.

Dans le cadre des études réalisées par le LCSQA, en 2003 et 2004, des essais ont été réalisés sur deux médias différents : des membranes en nitrate de cellulose et des filtres en fibre de quartz (QMA). Afin de contrôler l'homogénéité des filtres, des analyses ont été effectuées par ICP-MS après une mise en solution par minéralisateur micro-ondes (milieu fermé) à l'aide d'un mélange acide nitrique / eau oxygénée (NF EN 14902 (2005)).

Ainsi, les filtres quartz de diamètre 47 mm, soit des Whatman de type QMA, soit des Pall de type Tissuquartz QAT-UP, ont été retenus non seulement pour leur capacité de rétention lors des prélèvements atmosphériques à hauts débits, mais aussi pour leurs plus faibles teneurs en métaux.

En conséquence, l'IMT Nord Europe est chargé de la veille des filtres existants sur le marché, du contrôle et de la distribution de filtres en fibre de quartz.

Des lots de fabrication de 1500 à 2000 filtres sont achetés pour distribution aux AASQA et sont contrôlés en prélevant de façon aléatoire environ une dizaine de filtres par lot avant utilisation (cf. site : <https://www.lcsqa.org>).

Dans le cadre de cette étude, des filtres quartz vierges ont été analysés au fur et à mesure des mises au point de la méthode de prélèvement par génération d'aérosol. Leurs teneurs en métaux ne diffèrent pas des moyennes généralement observées.

## 4. MISE AU POINT DE LA METHODE DE GENERATION D'AEROSOL

---

### 4.1 Développement de la méthode de génération d'aérosol

La mise au point de la méthode est réalisée avec la fraction PM<sub>10</sub>, car elle comptabilise aussi bien la fraction fine (< 2,5 µm), que les particules plus grosses (2,5 à 10 µm).

Dans une première étape, le système de génération d'aérosol est optimisé vis-à-vis du temps de prélèvement. L'objectif est de permettre la production de plusieurs unités de filtres par jour en tenant compte des phases incompressibles de chargement et de nettoyage du système, d'éviter les effets de colmatage et d'assurer une bonne homogénéité des éléments d'intérêt dans la phase aérosol.

Des cendres de déchets industriels sont déposées sur des filtres en quartz en utilisant un dispositif de remise en suspension de poudre en phase aérosol. La remise en suspension de cette poudre est effectuée par un disperseur d'aérosol (Modèle SAG 410/U, TOPAS). Son principe réside sur le dépôt contrôlé de la poudre sur un anneau en rotation. La poudre est contenue dans un réservoir. Une vis sans fin permet l'acheminement mécanique de cette poudre jusqu'à une zone où cette dernière tombe par gravité sur l'anneau en rotation. Une buse venturi située au-dessus de cet anneau permet l'aspiration de l'aérosol.

Lorsque l'aérosol est généré, il est acheminé vers un volume tampon, permettant ainsi d'être moins dépendant d'une variation en masse lors de la génération. L'aérosol parvient ensuite à un flow splitter permettant une distribution égale des débits.

L'aérosol est ensuite conduit vers différents analyseurs tels que l'APS et le SMPS pour suivre en temps réel les distributions de tailles entre quelques nanomètres et 20 µm, ainsi que vers les cyclones PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2,5</sub> comme indiqué selon le schéma 1.

Pour le prélèvement sur filtres, un porte filtre équipé de filtres en quartz de type QAT-UP Pall a été utilisé.

Concernant la pesée des filtres, une balance METTLER TOLEDO, modèle AX205DR est utilisée selon la méthode de la double pesée.

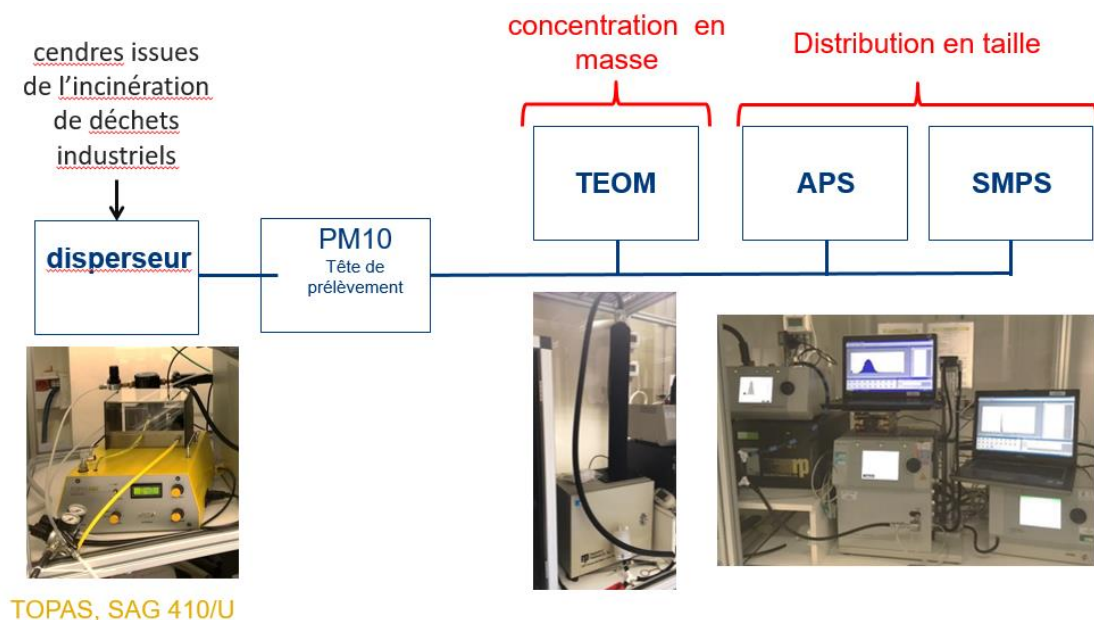
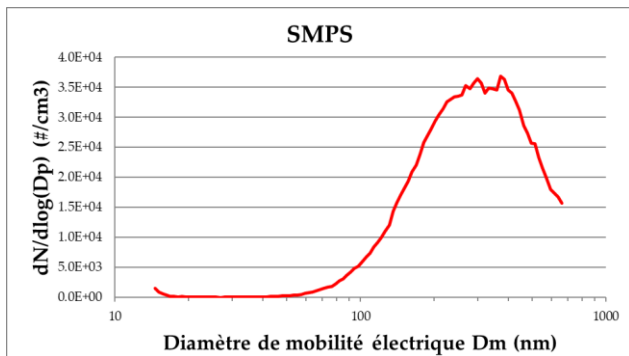
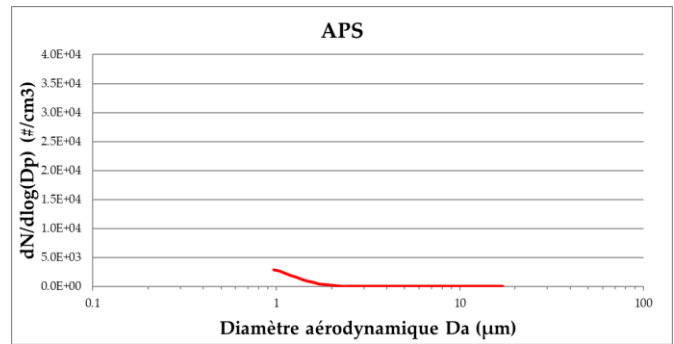


Figure 1 : Montage du dispositif de génération de l'aérosol

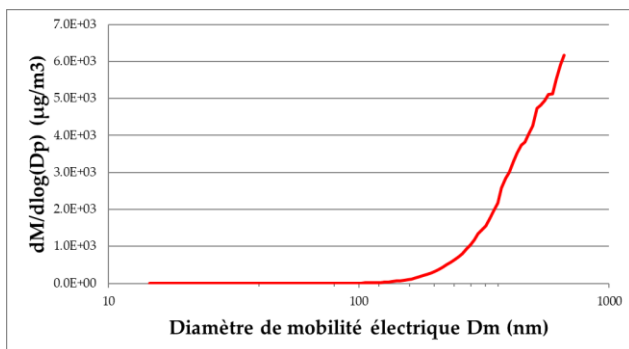
Ce système permet de suivre la distribution en taille de l'aérosol produit comme indiqué en figure 2.



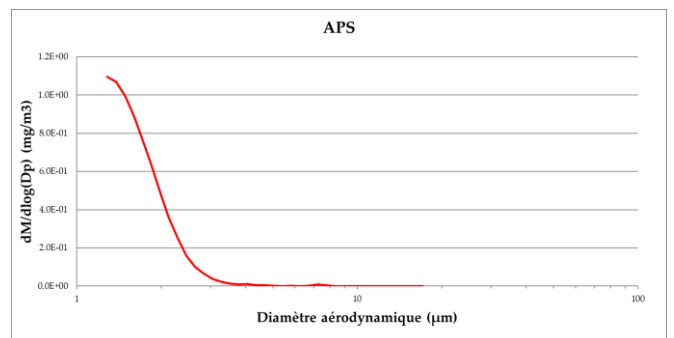
(a) Distribution de taille en nombre de l'aérosol généré obtenu par le SMPS



(b) Distribution de taille en nombre de l'aérosol généré obtenu par l'APS



(c) Distribution de taille en masse de l'aérosol généré obtenu par le SMPS



(d) Distribution de taille en masse de l'aérosol généré obtenu par l'APS

**Figure 2 : Distributions de tailles de l'aérosol généré mesurées par SMPS et APS**

La figure 2 présente les distributions de tailles obtenues lors de la génération de l'aérosol. Ces distributions de tailles sont exprimées en nombre (cf. figure 2-a,b) et en masse (cf. figure 2-c,d). Sur la figure 2-a et b, on observe un mode autour de 250 nm en diamètre de mobilité électrique. La conversion des distributions exprimées en nombre vers les distributions exprimées en masse a été réalisée avec une densité de  $1 \text{ g/cm}^3$  et constante quel que soit le diamètre.

## 4.2 Optimisation du temps de chargement

En juillet 2019, une première série de filtres est produite en faisant varier le temps de prélèvement de 30 à 60 min afin de déposer des quantités variables de cendres. Les variations observées sont indiquées dans le tableau 4.

Des variations relativement acceptables de 15% à 20% de masses déposées sont observées pour des temps de prélèvement de 30 et 60 min. Pour des temps intermédiaires de 40 et 45 min les variations sont de l'ordre de 50% sans que l'on puisse mettre en évidence un effet majeur. Sont observés des problèmes mécaniques au niveau de la vis sans fin acheminant les cendres vers l'anneau de rotation et des problèmes de colmatage de la buse venturi située au-dessus de l'anneau et permettant l'aspiration des cendres dans l'aérosol.

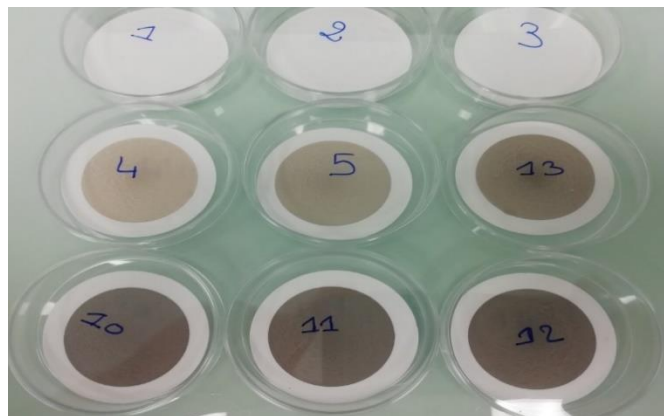


Temps prélèvement	N° FILTRE	Masse déposée mg	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation
30 min	F4	2,9	2,9	0,4	14%
	F5	3,3			
	F6	2,5			
39 min	F13	2,8	3,5	2,1	59%
	F14	5,9			
	F15	1,9			
45 min	F10	10,9	7,7	2,8	36%
	F11	6,8			
	F12	5,5			
60 min	F7	14,1	17,7	3,4	19%
	F8	18,2			
	F9	20,8			

**Tableau 4 : Variation de la masse déposée en fonction du temps de prélèvement**

Toutefois, ces essais permettent de disposer de quelques filtres dont les quantités moyennes déposées à 3 mg et 7 mg sont analysés pour estimer les niveaux de teneurs visés pour l'étude.

Afin de disposer de données sur des filtres présentant 3 ou 10 mg environ de masse déposée, les filtres n°F4, F5, F10, F11, F12 et F13 (cf. photo 1) sont analysés en ICP MS (quadripôle iCAPQ de Thermofisher) en mode KED He, après minéralisation  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (5:1) micro-ondes au moyen d'un ETOS ONE de Milestone. Les filtres n°F1, F2, F3 sont des filtres vierges non impactés.



**Photo1 : Filtres impactés analysés en juillet 2019**

Les filtres vierges ont été analysés (cf. tableau 5) en parallèle afin de confirmer leur faible teneur résiduelle en éléments d'intérêt. Les blancs de filtre n'ont pas d'impact en V, Mn, Co, Cu, As, Cd et Pb pour les niveaux de teneurs visés. Pour le nickel, sa teneur résiduelle quantifiée durant l'ensemble de l'étude selon les lots de filtres utilisés est plus variable. Cette variabilité est englobée dans l'incertitude finale pour les 2 lots fabriqués ultérieurement dans cette étude.

ng/filtre	V	Mn	Co	Ni	Cu	As	Cd	Pb
Filtre vierge moyen	<10	< 10	<10	≈ 60	<5	<5	<5	<5

**Tableau 5 : Estimation des teneurs moyennes des filtres vierges**

Les résultats des filtres n°F4, F5, F10, F11, F12 et F13 sont fournis dans le tableau 6. Les teneurs sont exprimées en ng total par filtre c'est-à-dire sans soustraction des blancs de filtres.

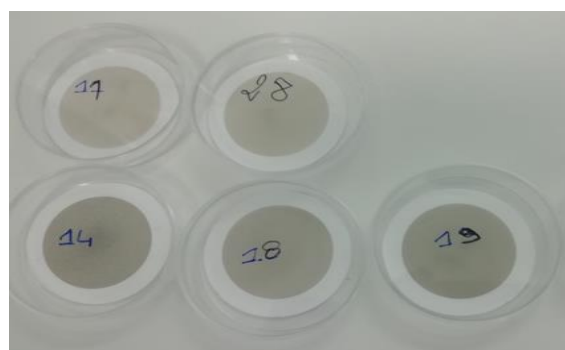
ng/filtre	Masse déposée	V	Mn	Co	Ni	Cu	As	Cd	Pb
F13	2,8 mg	211	2405	199	964	2868	195	184	5216
F4	2,9 mg	206	3090	242	963	3894	204	197	6630
F5	3,3 mg	220	3153	248	1078	4283	218	210	7025
F12	5,5 mg	375	4604	394	1472	5629	323	296	9954
F11	6,8 mg	496	5570	489	1829	6847	490	382	12176
F10	10,9 mg	664	8582	753	2588	10464	514	593	18846

**Tableau 6 : Teneurs en ng/filtre pour les filtres impactés F4, F5, F10, F11, F12 et 13**

A ce stade, il est observé des groupes de teneurs. Les éléments V, Co, As et Cd correspondent à un 1<sup>er</sup> groupe, les éléments Mn et Cu à un 2<sup>ème</sup> groupe, les teneurs en Ni et Pb étant indépendantes.

En septembre 2019, une nouvelle série de 5 filtres a été produite afin d'estimer la reproductibilité de la méthode avec des dépôts variant de 2,5 à 5 mg. Les minéralisations de ces filtres n°F17, F28, F14, F18, F19 (cf. photo 2) sont effectuées selon le même mode opératoire que celui de juillet 2019.

Les analyses sont réalisées en ICP MS (quadripôle iCAPQ de Thermofisher) en mode KED He.



**Photo 2 : Filtres impactés analysés en septembre 2019**

Les résultats exprimés en ng par filtre sans soustraction des blancs pour les filtres n°F17, F28, F14, F18, F19 sont indiqués dans le tableau 7.

ng/ filtre	Masse déposée en mg	V	Mn	Co	Ni	Cu	As	Cd	Pb
F17	2,65	179	2379	217	664	2856	144	174	5026
F28	3,23	247	3083	280	875	3671	238	224	6438
F14	5,9	480	5251	486	1679	6195	473	346	10628
F18	4,93	389	4901	439	1322	5773	391	341	10975
F19	5,25	390	4620	423	1346	5474	366	330	9784

**Tableau 7 : Teneurs en ng /filtre pour les filtres impactés F17, F28, F14, F18, F19**

En considérant l'ensemble des résultats regroupés dans le tableau 8 obtenus pour les 2 séries de filtres fabriqués (juillet et septembre 2019), une variation moyenne des teneurs déterminées par élément d'environ 15% pour des masses déposées d'environ 3 mg (5 premières lignes du tableau 8) et de 11% pour des masses déposées d'environ 5 mg (5 dernières lignes du tableau 8) est observée.

n° FILTRE	Masse déposée en mg	V	Mn	Co	Ni	Cu	As	Cd	Pb
F17	2,65	179	2379	217	664	2856	144	174	5026
F13	2,80	211	2405	199	964	2868	195	184	5216
F4	2,90	206	3090	242	963	3894	204	197	6630
F28	3,23	247	3083	280	875	3671	238	224	6438
F5	3,30	220	3153	248	1078	4283	218	210	7025
F18	4,93	389	4901	439	1322	5773	391	341	10975
F19	5,25	390	4620	423	1346	5474	366	330	9784
F12	5,50	375	4604	394	1472	5629	323	296	9954
F14	5,90	480	5251	486	1679	6195	473	346	10628
F11	6,80	496	5570	489	1829	6847	490	382	12176
Moyenne ≈ dépôt 3 mg	2,98	212	2822	237	909	3514	200	198	6067
Ecart-type	0,28	25	393	31	155	635	35	20	892
Coefficient de variation %	9,4	11,6	13,9	13,0	17,0	18,1	17,5	10,1	14,7
Moyenne ≈ dépôt 5 mg	5,68	426	4989	446	1530	5984	408	339	10703
Ecart-type	0,72	57	418	41	219	552	71	31	956
Coefficient de variation %	12,7	13,4	8,4	9,3	14,3	9,2	17,4	9,2	8,9

**Tableau 8 : Résultats groupés pour les 2 séries de filtres PM<sub>10</sub> fabriqués exprimés en ng/filtre**

Par ailleurs, une relative proportionnalité entre la masse déposée et la teneur en éléments quantifiés est établie, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de discrimination entre les éléments de faible masse molaire au regard de ceux de plus grande masse molaire dans l'aérosol produit. Les éléments d'intérêts contenus dans les cendres aspirées par la buse de prélèvement sont bien répartis dans l'aérosol (cf. figure 3).

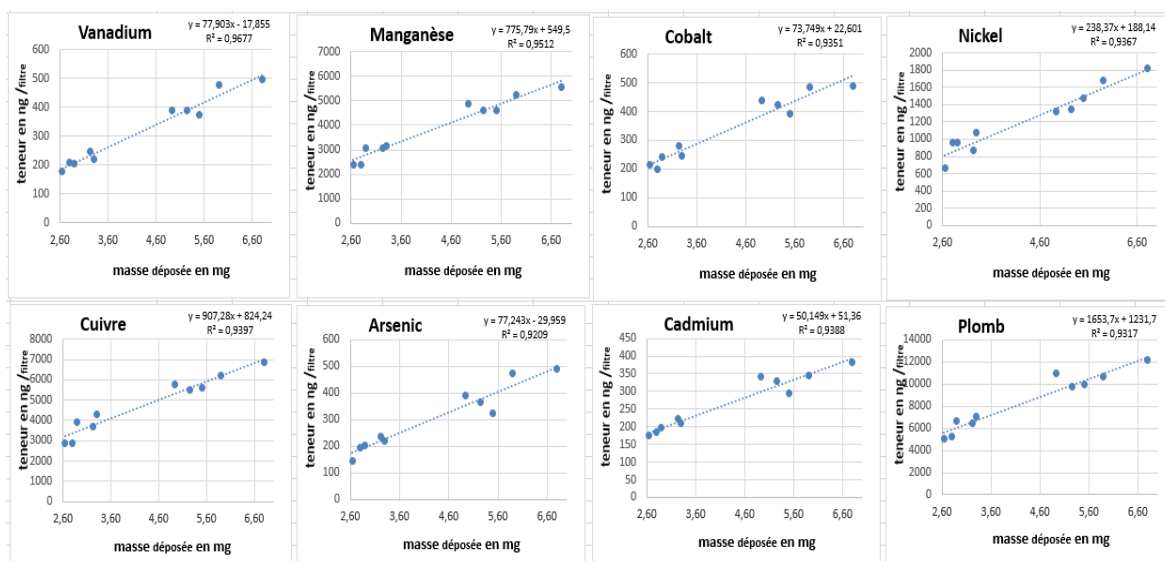


Figure 3 : graphique de proportionnalité entre masse déposée et teneur quantifiée par analyte

Pour encadrer les valeurs moyennes observées en France (cf. tableau 2), il est ainsi décidé que les masses déposées seraient voisines de 1,5 mg pour le LOT1 de filtres et de 2,5 mg pour le LOT2 de filtres. Le temps de prélèvement est alors voisin de 30 min dans les 2 cas.

## 5. AMELIORATION DU SYSTEME DE GENERATION D'AEROSOL

### 5.1 Amélioration du système de génération des aérosols

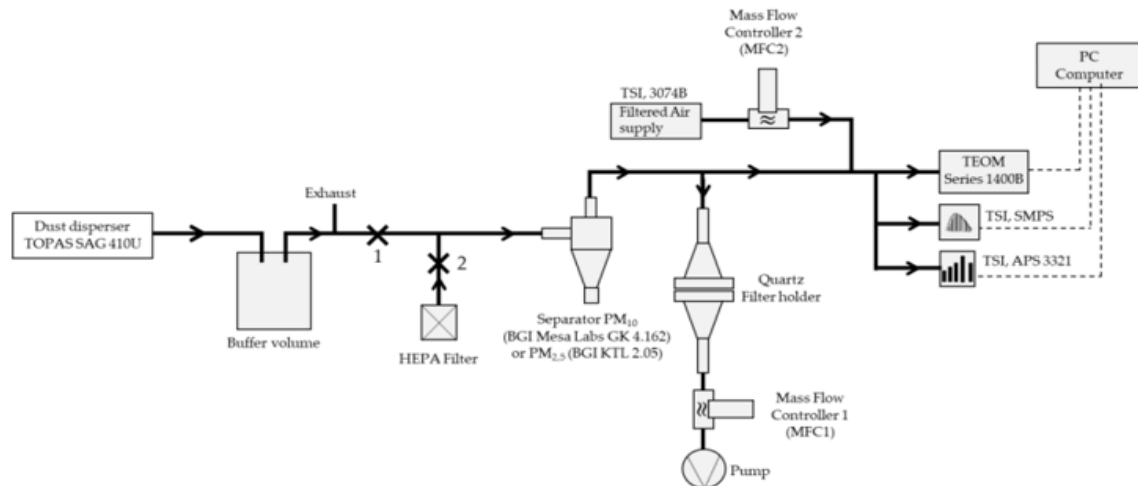
Le système a été amélioré afin de procéder à des dépôts moins dispersés de PM<sub>2,5</sub> sur filtre. Après sa génération, l'aérosol est acheminé vers un volume tampon, ce qui le rend moins dépendant de la variation de la masse pendant la génération. L'aérosol atteint ensuite le séparateur de PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2,5</sub> dont le diamètre de coupure  $d_{50}$  est de respectivement 10  $\mu\text{m}$  pour 3,0 L/min et de 2,5  $\mu\text{m}$  pour 4,0 L/min.

Pendant le chargement sur un filtre, la pince 2 est installée, et la pince 1 est retirée comme représenté en figure 4.

L'aérosol est ensuite acheminé vers une microbalance oscillante à éléments coniques (TEOM 1400A, Rupprecht & Patashnick, Waltham, MA, USA, avec un débit d'aérosol de 3,0 L.min<sup>-1</sup>) [13] pour surveiller la concentration massique des particules.

Pendant le chargement d'un filtre avec un séparateur de PM<sub>10</sub>, le pompage sur filtre est arrêté lorsque la masse totale mesurée par le TEOM atteint la valeur de 500  $\mu\text{g}$ . Cette valeur a conduit à une masse approximative de 2,5 mg sur un filtre.

Pour le séparateur de PM<sub>2,5</sub>, qui a besoin d'un débit de 4,0 L/min, il est nécessaire de conserver une charge massique cinq fois plus élevée du filtre avec une modification du débit de consigne pour les MFC1 et MFC2. Cette approche expérimentale permet d'éviter que la masse déposée sur filtre ne s'écarte trop de la valeur cible de 2,5 mg.



**Figure 4 : Montage expérimental de chargement des filtres avec des particules PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> provenant de cendres d'incinération**

La distribution en taille est suivie à l'aide d'un spectromètre de mobilité électrique, SMPS (TSI, DMA 3082 + CPC 3775, Shoreview, MN, USA, avec un débit d'aérosol de 0,3 L.min<sup>-1</sup>), et un spectromètre de mesure du diamètre aérodynamique des particules (TSI, APS 3321, Shoreview, MN, USA, avec un débit d'aérosol de 5 L.min<sup>-1</sup>).

Le filtre HEPA permet un prélèvement sans particules pour les appareils SMPS, APS et TEOM et pour le porte-filtre. Dans cette configuration, le clip 2 est retiré, et le clip 1 est installé. Cette procédure de mise à zéro permet d'éviter la présence de particules dans le filtre quartz lorsque le débit n'est pas stabilisé.

Après cette stabilisation, le chargement du filtre est lancé, comme indiqué en figure 4.

Pour le prélèvement et l'installation des filtres, un porte-filtre équipé de filtres à quartz de la série QAT-UP est utilisé.

La pesée des filtres a été effectuée à l'aide d'une balance Mettler Toledo, modèle AX205DR. Les filtres ont été pesés en utilisant la méthode de double pesée. Cette méthode est une méthode de mesure par substitution, dans laquelle la masse de l'aérosol déposé est déterminée par comparaison directe avec un étalon à l'aide de la méthode de double pesée.

Tous les filtres utilisés pour les prélèvements ont été pré-conditionnés et pré-pesés dans des conditions contrôlées. Ils ont également été post-conditionnés et post-pesés pour déterminer la masse du filtre selon la norme NF EN 12341 [14].

Le schéma de comparaison utilisé est celui de la méthode de Borda [15] répétée en ordre inverse. Il est réalisé avec quatre pesées obtenues en les plaçant successivement sur le plateau de pesée.

- L'étalon : valeur de masse MT1 obtenue avec la balance.
- La masse : valeur de masse ME1 obtenue avec la balance.
- La masse : valeur de masse ME2 obtenue avec la balance.
- L'étalon : valeur de masse MT2 obtenue avec la balance.

Le résultat est donc donné par l'équation suivante :

$$\Delta M = ME1 + ME2 - MT1 - MT2$$

La valeur  $\Delta M$  correspond à la masse par rapport à l'étalon de pesée.

Cette méthode permet de supprimer toute dérive des indications de la balance lors de la pesée de l'étalon à condition que cette dérive soit linéaire et que les indications soient lues régulièrement dans le temps. Le cycle a été répété sans aérosol et avec l'aérosol collecté.

Ainsi, un diamètre médian  $D_{\text{médian}}$  de 280 nm ( $\pm 2$  nm) pour les  $PM_{10}$  et de 271 nm ( $\pm 2$  nm) pour les  $PM_{2,5}$  ont été obtenus durant le chargement du filtre effectué durant environ 20 min, ce qui démontre une bonne stabilité de l'aérosol durant sa génération.

Deux jeux de filtres, l'un chargé en  $PM_{10}$ , l'autre en  $PM_{2,5}$ , par dépôt d'environ 2,5 mg de cendres industrielles ont été analysés par les partenaires du projet européen JRP AEROMET I (EURAMET).

## 5.2 Comparaison dans le cadre du projet européen JRP AEROMET I (EURAMET)

### 5.2.1 Analyse par ICP MS

Outre le LNE, la comparaison a impliqué le NPL au Royaume-Uni et le NTUA en Grèce.

Le NPL est l'institut national de métrologie du Royaume-Uni [16], opérateur actuel du réseau de surveillance des métaux au Royaume-Uni pour le compte de l'Environment Agency et du ministère britannique de l'environnement, de l'alimentation et des affaires rurales (Defra) [17].

Le NTUA est l'établissement d'enseignement fondé en 1836, le plus prestigieux de Grèce dans le domaine de la technologie [18]. Il est représenté par le laboratoire de chimie analytique de l'école d'ingénierie chimique [19].

Le NPL a effectué l'analyse ICP-MS sur un instrument Agilent 8900 ICP-QQQ-MS (fourni par Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Pour l'étalonnage, jusqu'à 6 étalons préparés par gravimétrie (matrice acide correspondant à celle de l'échantillon) ont été utilisés. Les réponses de l'analyte ont été normalisées par rapport à un élément standard interne approprié (Sc pour V; In pour Mn, Cu, et Cd ; Y pour Ni et As et Bi pour Pb).

Le LNE a effectué une première analyse sur un Thermo Element HR-ICP-MS (fourni par Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) pour vérifier, en moyenne résolution, l'absence d'interférences majeures pour Mn, Cu, Co et Ni et en haute résolution pour l'As. Toutefois, la présence de calcium a conduit ensuite à effectuer les quantifications à l'aide d'un Thermo ICAPQ ICP-MS (fourni par Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) en mode KED, Hélium ; dans ces conditions, la formation d'oxydes est alors limitée et inférieure à 1%.

Il est également observé l'absence de Sc, In, Y, Ge et Ir, qui sont suggérés par la norme NF EN 14902 (2005), en tant qu'étalons internes. Cependant, une quantité significative de Bi a été trouvée. Pour la quantification par étalonnage externe, jusqu'à 5 étalons préparés par gravimétrie ont été utilisés.

Le NTUA a effectué les analyses sur un Agilent 7700 ICP-MS (fourni par Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) en mode He, où une courbe d'étalonnage externe a été générée pour tous les analytes. Un deuxième instrument ICP-MS, Thermo ICAP QC (fourni par Thermo Scientific, Waltham, USA), a également été utilisé avec un étalonnage interne (Sc pour V et Mn ; Ge pour Ni, Cu et As ; In pour Cd et Ir pour Pb) et un étalonnage externe. Les partenaires ont validé leur méthode d'analyse au moyen de matériaux de référence tels que le NIST 1648a, le NIES n°28, BCR 038, le NIST 2583 et le NIST 2584.

### 5.2.2 Résultats

Les résultats ont été obtenus avec la méthode de minéralisation commune aux 3 laboratoires, c'est-à-dire au moyen d'un mélange HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généralement recommandé dans la norme NF EN 14902 (2005).

Les moyennes des blancs de filtres déterminées par les laboratoires partenaires pour les deux séries de filtres sont indiquées dans le tableau 9.

	V	Mn	Ni	Cu	Co	As	Cd	Pb
Moyenne ng/filtre	7,4	133	103	259	6,9	5,4	1,9	77
Ecart type ng/filtre	2,9	75	42	153	3,7	2,3	1,2	33
Nombre de filtres	12	13	9	8	12	12	11	10

**Tableau 9 : Moyenne des différents filtres vierges distribués, exprimés en ng/filtre**

A ce stade, globalement on notait des teneurs résiduelles plus importantes notamment en Mn, Ni, Cu et Pb pour les filtres vierges distribués au regard des teneurs généralement quantifiées pour ce type de filtres. Cela s'explique par le fait que les filtres vierges ont été introduits dans le système de génération d'aérosol avant chargement des filtres par l'aérosol. Ces blancs correspondent davantage à des « blancs système ».

- Cas des filtres impactés en PM<sub>10</sub>

Après élimination de quelques valeurs jugées aberrantes, les teneurs totales de chaque analyte sans déduction des blancs de filtres vierges, déterminées par chaque laboratoire et exprimées en ng par filtre sont indiquées dans le tableau 10. Une représentation de la moyenne par analyte et de leur écart-type  $\sigma$  associé, pour chaque partenaire, est indiquée sur la figure 5.

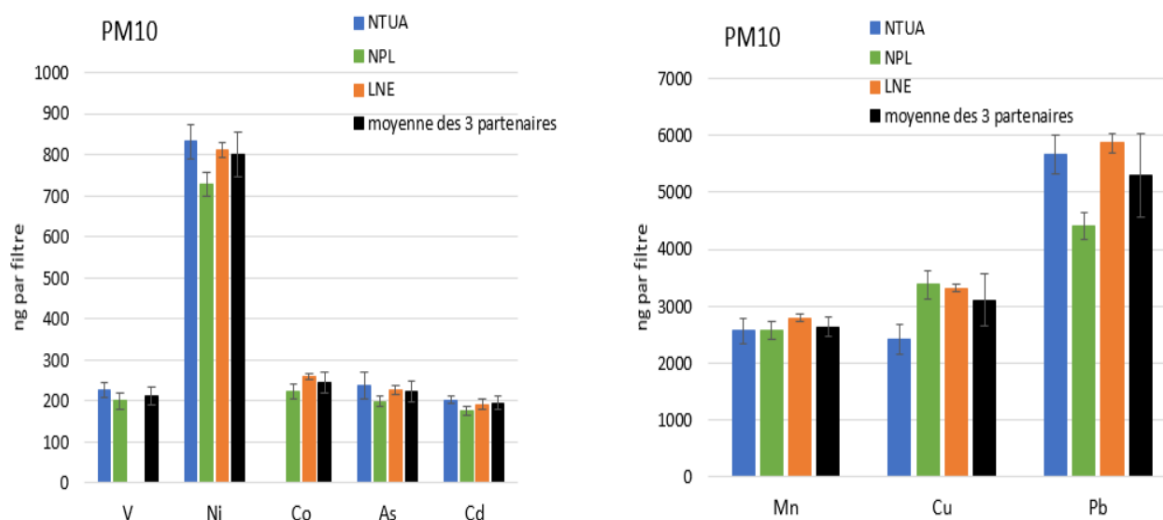


Figure 5 : Moyenne pour chaque analyte exprimée en ng/filtre avec  $\sigma$  associé pour PM<sub>10</sub>

Il est observé une bonne concordance des résultats, les résultats sur le Ni étant un peu plus dispersés et le Pb un peu sous-estimé par l'un des partenaires.

FILTRE	Labo	mg déposés	V	Mn	Ni	Cu	Co	As	Cd	Pb
F8	NTUA	2,39	224	2751	811	2202	analyte non analysé	239	201	
F9		2,61	255	2894	874	2775		273	214	6123
F10		2,23	210	2449	839			236	196	5568
F11		2,26	214	2276	867	2267		178	210	5321
F12		2,34	229	2604		2434		240	203	5919
F13		2,31		2480	774			253	188	5435
F14	NPL	2,83	228	2812	774	3838	247	215	194	4793
F15		2,32	182	2372	715	3130	197	180	159	4101
F16		2,85	212	2656	740	3385	235	208	180	4424
F17		2,70	190	2517	702	3252	219	193	173	4295
F18		2,50	181	2476		3252	209	189	170	4300
F19		2,69	204	2630	712	3405	232	201	180	4540
F27	LNE	2,74	analyte non analysé	2797	811	3322	260	227	191	5870
F28		2,77		2801	848	3339	269	237	194	5914
F29		2,77		2752	846	3323	269	240	213	5930
F30		2,65		2766	814	3205	261	231	205	5757
F31		2,61		2649	808	3214	257	217	212	5765
F32		2,81		2834		3400	280	245	223	6213
	Moyenne	2,58	212	2640	802	3109	244	222	195	5310
	Ecart-type	0,21	22	177	54	453	26	26	17	731

Tableau 10 : Teneurs exprimées en ng/filtre sans déduction du blanc filtre vierge



▪ Cas des filtres impactés en PM<sub>2,5</sub>

Après élimination de quelques valeurs jugées aberrantes, les teneurs totales de chaque analyte sans déduction des blancs de filtres vierges, déterminées par chaque laboratoire, exprimées en ng par filtre sont indiquées dans le tableau 11. Une représentation de la moyenne par analyte et de leur écart-type  $\sigma$  associé, pour chaque partenaire, est indiquée en figure 6.

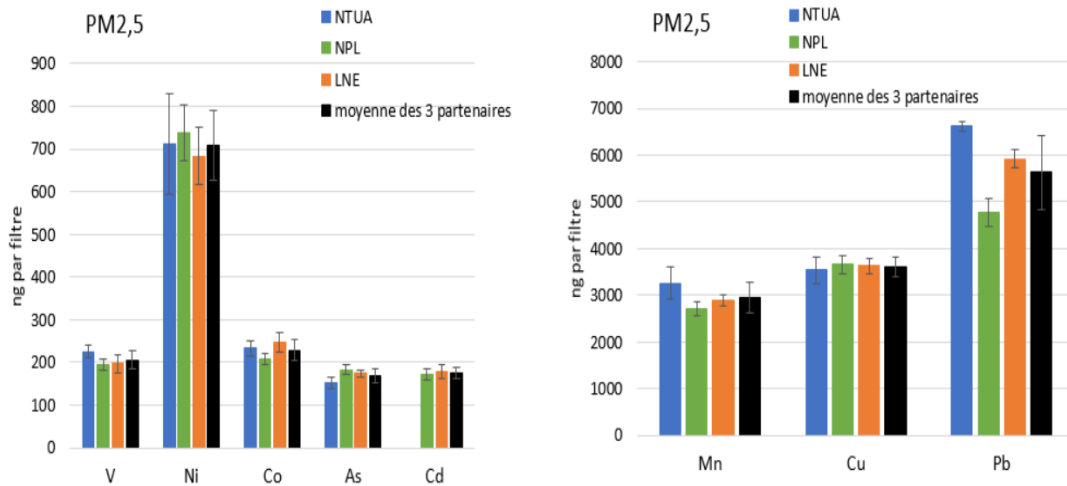


Figure 6 : Moyenne pour chaque analyte exprimée en ng/filtre avec  $\sigma$  associé pour PM<sub>2,5</sub>

La dispersion observée pour le Ni avec la fraction PM<sub>10</sub> est plus faible que pour la fraction PM<sub>2,5</sub>. Le Pb reste un peu sous-évalué pour l'un des partenaires.

FILTRE	Labo	Masse déposée en mg	V	Mn	Ni	Cu	Co	As	Cd	Pb
F6	NTUA	2,47	226	3623		3462	237	147	analyte non analysé	6507
F7		2,48	206	2760	837	3151	201	142		
F8		2,55	224	3265	630	3699	246	161		
F9		2,48	220	3116	594	3822	241	153		
F10		2,59	248	3521	790		243	156		
F11	NPL	2,51	194	2727	900	3692	212	183	176	4870
F12		2,60	217	2963	835	3967	230	203	191	5258
F13		2,42	191	2621	716	3535	200	177	165	4597
F14		2,47	191	2652	704	3536	200	177	167	4672
F15		2,44	184	2596	695	3551	197	174	161	4485
F21	LNE	2,53	224	2882	695	3802	245	182	183	6011
F22		2,58	202	2837	629	3702	230	168	167	5888
F23		2,56	208	2988	708	3654	247	171	175	6086
F24		2,54	174	2702	610	3367	225		162	5586
F25		2,58	177	2979	776	3648	283		203	6015
	Moyenne	2,52	206	2949	723	3613	229	169	175	5640
	Ecart- type	0,06	21	316	93	204	24	17	14	793

Tableau 11 : Teneurs exprimées en ng/filtre sans déduction du blanc filtre vierge

A ce stade, en première estimation, l'ensemble des valeurs des 3 laboratoires partenaires pour chaque fraction particulaire PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> ont été traités par analyse de variance à un facteur (effet laboratoire) afin de définir une incertitude élargie pour la teneur moyenne par filtre de chaque analyte (cf. annexe A).

La méthode ANOVA généralement utilisée pour traiter un échantillon d'observations plus important permet toutefois d'évaluer les effets « laboratoires » (si  $p_{\text{value}} < 0,05$  effet détecté) et de le prendre en compte dans le calcul de la fidélité intermédiaire  $S_R$  (norme EN5725-3) selon la formule (1) :

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 \quad (1)$$

Avec :

$S_L^2$  est la variance inter laboratoires

$S_r^2$  est la variance de répétabilité

En première approximation, la fidélité  $S_R$  est considérée comme la reproductibilité globale associée à la moyenne attribuée pour chaque analyte, en considérant que les incertitudes liées à la préparation des étalons par gravimétrie sont dans ce cas négligeables. De même, l'incertitude liée au modèle mathématique de régression linéaire pour la détermination des teneurs est incluse dans la dispersion des résultats fournis pour chaque filtre.

Cette évaluation conduit aux résultats exprimés en ng par filtre sans déduction du blanc filtre indiqués dans les tableaux 12 et 13.

PM <sub>10</sub>	Masse déposée en mg	V ng/filtre	Mn ng/filtre	Ni ng/filtre	Cu ng/filtre	Co ng/filtre	As ng/filtre	Cd ng/filtre	Pb ng/filtre
Moyenne	2,58	212	2640	796	3109	244	222	195	5310
U (k=2) estimée	0,54	50	367	129	1047	66	57	38	1703
Coeff variation	21%	24%	14%	16%	34%	27%	26%	20%	32%

**Tableau 12 : Teneurs moyennes sans déduction du blanc et leurs incertitudes élargies pour la fraction PM<sub>10</sub>**

Pour la fraction PM<sub>10</sub>, il est observé que l'incertitude élargie estimée semble globalement liée à la dispersion des masses déposées. Cependant pour Pb et Cu cette dispersion est accentuée par l'effet « laboratoire » estimé par l'ANOVA.

PM <sub>2,5</sub>	Masse déposée en mg	V ng/filtre	Mn ng/filtre	Ni ng/filtre	Cu ng/filtre	Co ng/filtre	As ng/filtre	Cd ng/filtre	Pb ng/filtre
Moyenne	2,52	206	2949	709	3613	228	169	175	5640
U (k=2) estimée	0,16	45	690	237	592	50	38	32	1774
U estimée (%)	6%	22%	23%	33%	16%	22%	22%	18%	31%

**Tableau 13 : Teneurs moyennes sans déduction du blanc et leurs incertitudes élargies pour la fraction PM<sub>2,5</sub>**

Pour les fractions PM<sub>2,5</sub>, la dispersion de la masse déposée ne semble pas être la source majoritaire de l'incertitude. A l'exception du Ni et du Pb, les incertitudes élargies estimées sont voisines de 20%.

Pour le Pb, quelle que soit la fraction PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2,5</sub>, les résultats observés pour un des partenaires sont un peu inférieurs à ceux des 2 autres en raison du choix de l'étalon interne (Bi) utilisé pour la quantification. Or, cet analyte est présent dans les cendres industrielles, ce qui induit une sous-estimation systématique de la teneur en Pb.

Par ailleurs, il n'est pas observé de différence significative de la composition chimique dans les 2 fractions particulières comme indiqué dans la figure 7. Globalement, pour 90 à 95% des éléments Cd, As, Co, V et Ni, la fraction PM<sub>10</sub> et la fraction PM<sub>2,5</sub> ont la même composition chimique. Pour les éléments Pb, Cu et Mn, cette répartition est supérieure à 100%.

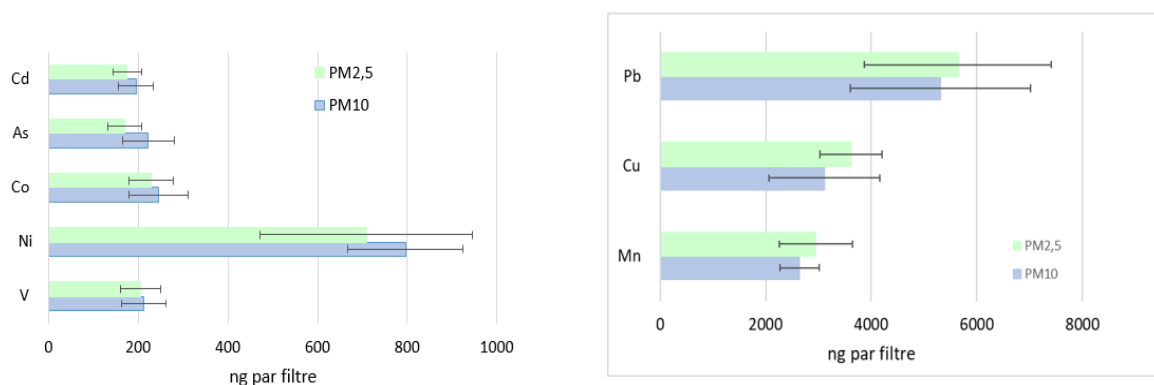


Figure 7 : Répartition des analytes dans les fractions PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>

### 5.2.3 Conclusion

En conclusion, ces premiers essais confirment que la procédure de génération d'aérosol est relativement bien maîtrisée. Les 2 séries d'une vingtaine de filtres chacune, chargés avec 2,5 mg de cendres n'ont pas montré de différence significative pour les analytes quantifiés. L'incertitude élargie est estimée en moyenne à environ 25%.

Il n'est pas observé d'instabilité du matériau déposé sur filtre. Rappelons que les 2 séries ont été préparées et distribuées à plusieurs mois de différence et que les partenaires n'ont pas relevé de détérioration lors du transport. De plus, le dépôt sur un même filtre est relativement homogène, puisque l'un des partenaires a également procédé à une minéralisation de la moitié du matériau sans que cela n'affecte les résultats.

### 5.3 Chargement d'un lot test à 1,5 mg de PM<sub>10</sub>

Un nouveau lot test à 1,5 mg cendres déposées est préparé pour la fraction PM<sub>10</sub>, après minéralisation et analyse en ICP MS en mode KED He, les résultats sont comparés à ceux du lot précédent pour un dépôt d'environ 2,5 mg.

Les résultats sont exprimés en ng d'analyte par filtre sans déduction du blanc de filtre vierge.

Ils sont indiqués dans le tableau 14 et accompagnés d'une représentation graphique de proportionnalité en figure 8.

FILTRE	mg déposés	ng Mn/ filtre	ng Ni/ filtre	ng Cu/ filtre	ng Co/ filtre	ng As/ filtre	ng Cd/ filtre	ng Pb/ filtre
F27	2,74	2797	811	3322	260	227	191	5870
F28	2,77	2801	848	3339	269	237	194	5914
F29	2,77	2752	846	3323	269	240	213	5930
F30	2,65	2766	814	3205	261	231	205	5757
F31	2,61	2649	808	3214	257	217	212	5765
F32	2,81	2834		3400	280	245	223	6213
F82	1,43	1510	610	1787	129	116	101	3048
F84	1,45	1587	579	1867	134	119	108	3286
F87	1,59	1745	635	2207	144	133	121	3575
F91	1,54	1617	745	1816	137	124	106	3184
F95	1,49	1666	606	1894	136	121	110	3250

Tableau 14 : Teneurs exprimées en ng par filtre sans déduction du blanc filtre vierge

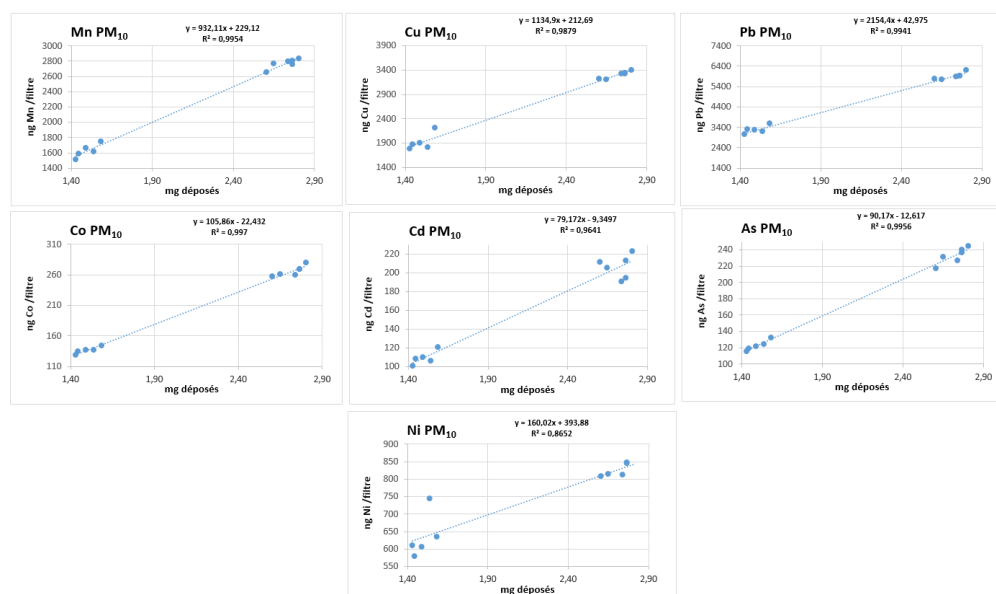


Figure 8 : graphique de proportionnalité entre masse déposée et teneur quantifiée par analyte

La proportionnalité est globalement respectée. Le nickel présente une dispersion plus importante que les autres analytes. Le dépôt à 1,5 mg correspond à une limite de chargement en terme de reproductibilité.

## 6. PRODUCTION ET CARACTERISATION DES LOTS CHARGES EN $PM_{2,5}$ A 1,5 MG DE CENDRES (LOT1) ET A 2,5 MG DE CENDRES (LOT2)

### 6.1 Production des LOT1 et LOT2 en $PM_{2,5}$

Jusqu'à présent, de petits lots d'environ une vingtaine de filtres avaient été produits.

Le temps de chargement des filtres a été optimisé entre 20 et 30 min, et il a été décidé d'un rechargement périodique du « dispenseur » avec une nouvelle portion de cendres industrielles (environ 20 g par rechargement) après la production de quelques filtres. La nécessité de procéder au nettoyage du système lorsqu'aléatoirement des effets de colmatage sont observés, ainsi que les étapes de conditionnement et de pesée des filtres pré et post chargement sont autant de contraintes qui limitent la production journalière à 5 filtres.

Néanmoins, des lots de dimensionnement acceptable, d'une centaine de filtres pour les 2 niveaux de teneur ont pu être produits.

Au regard des premiers essais décrits précédemment, il a été mis en évidence que la maîtrise de la reproductibilité de la masse déposée permettrait de réduire l'incertitude globale liée aux teneurs des analytes. En conséquence, il a été décidé d'automatiser le processus de pesée des matériaux.

Pour cela, la société RADWAG nous a fourni un système automatisé de pesée nommé RMC 4.YF. Cet appareil est équipé d'une Microbalance MYA.4Y ayant une résolution de 1  $\mu$ g et d'un magasin de 12 filtres pour cette étude. Le système complet de contrôle est enchâssé dans une cage de verre étanche qui protège les échantillons contre la poussière et les autres polluants. Un système de climatisation et d'humidification de la cage garantit des conditions climatiques constantes. La pesée des filtres est entièrement automatisée : un robot avec une pince permet le transport de filtres entre le magasin et la microbalance.

La production a conduit à 2 lots d'environ 150 filtres chacun dont l'analyse en terme de fréquence de masse déposée par filtre (cf. figure 9) a permis de sélectionner les filtres pour lesquels la dispersion maximale visée de 10% est respectée.

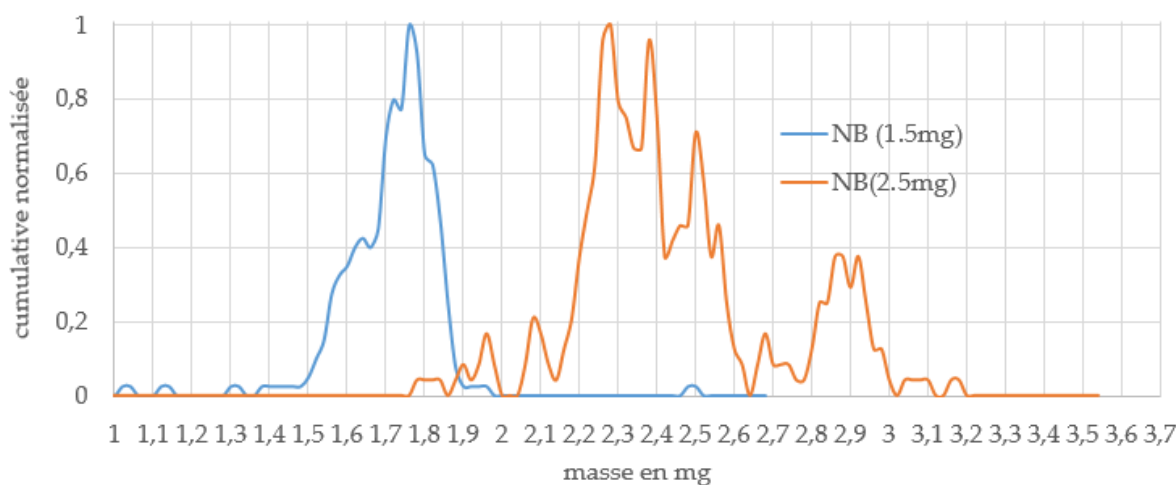


Figure 9 : Fréquence du dépôt sur filtre pour les 2 lots produits

Après sélection, les 2 lots retenus sont indiqués dans le tableau 15.

Masse ciblée du lot (mg)	Masse moyenne déposée (mg)	Écart-type (mg)
LOT1_1,5	1,70	0,071
LOT2_2,5	2,41	0,10

**Tableau 15 : Masse moyenne déposée et écart type associé par lot**

Une quinzaine de filtres (cf. photo 3) ont été ensuite prélevés par lot pour procéder à une comparaison bilatérale avec l'IMT Nord Europe. Par ailleurs, des filtres vierges provenant des 2 lots ayant servi à la fabrication des 2 lots ont été également prélevés. Ces filtres vierges ne sont pas introduits dans le système de génération d'aérosol.



**Photo 3 : Filtres par lot distribués pour la comparaison bilatérale LNE/IMT Nord Europe**

## 6.2 Comparaison bilatérale avec l'IMT Nord Europe

Les filtres ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé au moyen du mélange  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (8 :2) selon la norme NF EN 14902 (2005).

La quantification est réalisée par l'IMT Nord Europe par étalonnage interne. Pour le LNE, les analyses sont effectuées par dilution isotopique pour les éléments Ni, Cd, Pb, Cu et par ajouts dosés pour Mn et As. Le cobalt est simplement estimé en 1 point étalon, le vanadium n'a pas été analysé.

## 6.2.1 Principe de la dilution isotopique

La dilution isotopique peut être illustrée par la détermination du nombre total d'atomes  $N_x$  d'un élément présentant deux isotopes stables A et B. Si une quantité connue,  $N_{sp}$ , de ce même élément mais de composition isotopique modifiée artificiellement, appelé spike, est ajoutée à l'échantillon, un mélange peut être effectué, et le rapport isotopique mesuré expérimentalement  $R_{mix} \left( \frac{N_A}{N_B} \right)$

De la mesure de ce rapport, est déterminée la concentration de l'élément à doser selon :

$$C_x = \frac{m_{sp} c_{sp}}{m_x} \left[ \frac{R_{mix} \left( \frac{N_A}{N_B} \right) xAb(B_{sp}) - Ab(A_{sp})}{Ab(A_x) - R_{mix} \left( \frac{N_A}{N_B} \right) xAb(B_x)} \right]$$

Avec :

$C_x$	la concentration inconnue à déterminer
$m_{sp}$	la masse du spike ajoutée
$C_{sp}$	la concentration de l'élément dans la solution de spike
$m_x$	la masse d'échantillon prélevée
$R_{mix}$	le rapport isotopique mesuré dans le mélange
$Ab(A_{sp})$	l'abondance de l'isotope A dans le spike
$Ab(B_{sp})$	l'abondance de l'isotope B dans le spike
$Ab(A_x)$	l'abondance naturelle de l'isotope A dans l'échantillon
$Ab(B_x)$	l'abondance naturelle de l'isotope B dans l'échantillon

La dilution isotopique est donc une opération qui s'effectue directement sur l'échantillon à analyser sans étalonnage externe de l'instrument de mesure. En outre, une approche métrologique résultant du principe de la double dilution isotopique lui confère un caractère de haute qualité.

Le choix des rapports isotopiques mesurés ainsi que les spikes utilisés sont indiqués dans le tableau 16.

	abondance	R mesuré
MR0189 Eurisotop	0,67% Ni <sup>60</sup> 98,21% Ni <sup>62</sup>	Ni <sup>60</sup> /Ni <sup>62</sup>
MR0010 Teknolab	0,39% Cu <sup>63</sup> 99,61% Cu <sup>65</sup>	
MR0121 IRMM	0,598% Cd <sup>110</sup> 96,496% Cd <sup>111</sup>	Cd <sup>110</sup> /Cd <sup>111</sup>
MR0187 Eurisotop	0,238% Pb <sup>208</sup> 99,307% Pb <sup>206</sup>	Pb <sup>208</sup> /Pb <sup>206</sup>

Tableau 16 : Abondance atomique en % des spikes et rapport mesuré

## 6.2.2 Quantification par ajouts dosés

Elle est effectuée avec 3 niveaux d'ajouts et en mesurant le rapport entre l'analyte d'intérêt et un analyte présent dans l'échantillon de filtre pris comme étalon interne. Le cobalt et le molybdène présents dans l'échantillon sont retenus comme étalon interne respectivement de l'arsenic et du manganèse.

## 6.2.3 Analyse des filtres vierges

L'analyse des filtres est effectuée par étalonnage externe afin de vérifier les teneurs résiduelles. Les teneurs moyennes estimées pour chaque lot, exprimées en ng/filtre sont indiquées dans le tableau 17.

Elles sont négligeables au regard des teneurs des lots 1 et 2 de filtres impactés en PM<sub>2,5</sub> produits.

	Mn	Cu	As	Cd	Ni	Pb
lot21128D	≈ 8	≈ 3	< 1	< 0,3	≈ 35	< 1
lot21184D	≈ 9	≈ 4	<1	<0,3	≈ 40	< 1

Tableau 17 : Teneur en ng/filtre – lot21128D et 21184D filtre vierges

## 6.2.4 Résultats de la comparaison

### 6.2.4.1 Résultats obtenus par le LNE

Les valeurs individuelles pour chaque filtre, chaque analyte et chaque lot sont regroupées dans les tableaux 18 et 20. Les moyennes par analyte pour chaque lot et leurs incertitudes élargies estimées sont indiquées dans les tableaux 19 et 21.

#### ▪ LOT1 1,5 mg déposés

LOT1_1,5mg	mg déposés	Ni ng/filtre	±u (k=1)	Cu ng/filtre	±u (k=1)	Cd ng/filtre	±u (k=1)	Pb ng/filtre	±u (k=1)	Mn ng/filtre	±u (k=1)	As ng/filtre	±u (k=1)	Co <sup>*</sup> ng/filtre
F37	1,7941	562	31	2557	64	140	3	4054	57	2013	60	124	3	126
F97	1,8072	570	31	2562	64	143	3	4129	58	1971	59	130	3	153
F102	1,7217	478	26	2155	54	126	3	3612	51	1584	48	119	3	125
F127	1,7644	512	28	2378	59	133	3	3922	55	1805	54	133	3	141
F141	1,6336	550	30	2618	65	147	3	4190	59	2053	62	146	3	154
F157	1,5904	409	22	1813	45	107	2	3188	45	1306	39	105	2	99
F174	1,5587	475	26	2092	52	121	2	3512	49	1461	44	115	3	84
F188	1,6598	572	31	2479	62	138	3	3969	56	1833	55	137	3	125
F192	1,7058	468	26	2202	55	125	3	3738	52	1421	43	121	3	94
F406	1,58	507	28	2246	56	129	3	3745	52	1854	56	112	2	95
moyenne	1,68	522		2365		134		3875		1777		126		122
écart type	0,09	54		198		9		235		235		11		26

Tableau 18 : Valeurs individuelles pour chaque filtre et incertitude type associée pour le lot 1 (1,5 mg déposé)



<b>LOT1_1,5mg</b>	Ni ng/filtre	Cu ng/filtre	Cd ng/filtre	Pb ng/filtre	Mn ng/filtre	As ng/filtre	Co <sup>*</sup> ng/filtre
moyenne	522	2365	134	3875	1777	126	122
U (k=2)	150	576	26	705	480	28	57
en %	29%	24%	19%	18%	27%	22%	47%

**Tableau 19 : Moyenne pour chaque analyte et incertitude élargie associée pour le lot 1 (1,5 mg déposé)**

▪ **LOT2 2,5 mg déposés**

<b>LOT2_2,5mg</b>	mg déposés	Ni ng/filtre	±u (k=1)	Cu ng/filtre	±u (k=1)	Cd ng/filtre	±u (k=1)	Pb ng/filtre	±u (k=1)	Mn ng/filtre	±u (k=1)	As ng/filtre	±u (k=1)	Co <sup>*</sup> ng/filtre
F345	2,258	682	38	3179	79	190	4	5399	76	2384	48	189	7	199
F252	2,334	729	40	3186	80	193	4	5492	77	2428	49	167	6	198
F481	2,297	686	38	3116	78	184	4	5244	73	2237	45	167	6	184
F453	2,3624	631	35	2748	69	164	3	4779	67	2188	44	172	6	183
F491	2,4206	616	34	2839	71	170	3	4997	70	2035	41	164	6	172
F478	2,5037	615	34	2672	67	163	3	4735	66	1891	38	169	6	178
F366	2,4412	657	36	3096	77	185	4	5308	74	2219	44	163	6	199
F384	2,5169	1080	59	2738	68	162	3	4949	69	2232	45	147	5	192
F375	2,5717	649	36	2999	75	185	4	5250	74	2234	45	137	5	183
F316	2,61	1196	66	3527	88	201	4	5764	81	2725	55	180	6	238
moyenne	2,43	658		3010		180		5192		2257		166		193
écart type	0,12	39		265		14		326		225		15		18

**Tableau 20 : Valeurs individuelles pour chaque filtre et incertitude type associée pour le lot 2 (2,5 mg déposé)**

<b>LOT2_2,5mg</b>	Ni ng/filtre	Cu ng/filtre	Cd ng/filtre	Pb ng/filtre	Mn ng/filtre	As ng/filtre	Co <sup>*</sup> ng/filtre
moyenne	658	3010	180	5189	2257	166	193
U (k=2)	148	558	30	645	406	32	65
en %	22%	19%	17%	12%	18%	19%	34%

**Tableau 21 : Moyenne pour chaque analyte et incertitude élargie associée pour le lot 2 (2,5 mg déposé)**

Le budget d'incertitude de la méthode de dilution isotopique ou de celle des ajouts dosés est établi à partir de la loi de propagation des incertitudes.

La formule générale est :

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j)}$$

La teneur de chaque analyte a été calculée comme la moyenne arithmétique des 10 filtres, la fidélité étant assimilée à l'écart-type des 10 filtres.

Toutefois, quelques valeurs jugées suspectes ont été éliminées ; elles apparaissent en italique grisées dans les tableaux.

A noter que les valeurs du filtre F157 ont toutes été éliminées, ce qui pourrait s'expliquer par une perte de matière sur le filtre lors de sa manipulation.

Les incertitudes composées élargies (k=2) ont été calculées en tenant compte des incertitudes liées aux étalons, abondances isotopiques, préparations gravimétriques des solutions et à la répétabilité du processus de mesure.

Pour ce qui concerne le cobalt, les valeurs fournies ont été déterminées par comparaison en un point étalon et correction faite au moyen d'un MRC, le BCRO38 (fly ash de l'IRMM) analysé simultanément. En conséquence, les incertitudes estimées sont nettement supérieures à celles observées pour les autres éléments.

On note une plus importante dispersion des résultats pour tous les analytes quantifiés entre le LOT1 et le LOT2, ce qui s'explique par la faible masse déposée d'environ 1,5mg.

#### 6.2.4.2 Résultats obtenus par l'IMT Nord Europe

Les valeurs individuelles pour chaque filtre, chaque analyte et chaque lot sont regroupées dans les tableaux 22 et 24. Les moyennes par analyte pour chaque lot et leurs écarts-types de mesure sont indiqués dans les tableaux 23 et 25.

##### ▪ LOT1 1,5 mg déposés

<b>LOT1_1,5mg</b>	mg déposés	Ni ng/filtre	$\sigma$	Cu ng/filtre	$\sigma$	Cd ng/filtre	$\sigma$	Pb ng/filtre	$\sigma$	Mn ng/filtre	$\sigma$	As ng/filtre	$\sigma$
F45	1,7979	581,0	10,8	1832,7	29,6	111,0	3,3	3533,7	57,5	1455,5	12,0	112,9	1,8
F153	1,6209	694,1	13,3	2130,5	32,4	127,5	3,5	3891,1	114,8	1700,9	25,4	125,3	1,9
F189	1,7081	1332,9	30,1	2483,3	40,8	145,7	6,1	4384,4	96,1	1995,8	41,9	137,9	2,4
F416	1,5868	779,1	17,2	2404,9	50,2	139,7	2,7	4245,2	48,2	1950,2	23,8	132,6	2,6
F99	1,7312	787,9	20,5	2564,1	36,7	145,3	2,4	4476,4	133,9	2110,8	50,8	144,7	1,0
moyenne	1,69	711		2283		134		4106		1843		131	
écart type	0,09	96		300		15		390		263		12	

Tableau 22 : Valeurs individuelles pour chaque filtre et écart-type  $\sigma$  associé pour le lot 1 (1,5 mg déposé)

<b>LOT1_1,5mg</b>	Ni ng/filtre	Cu ng/filtre	Cd ng/filtre	Pb ng/filtre	Mn ng/filtre	As ng/filtre
moyenne	711	2283	134	4106	1843	131
2 $\sigma$	192	600	29	780	526	24
en %	27%	26%	22%	19%	29%	19%

Tableau 23 : Moyenne pour chaque analyte et 2 $\sigma$  associé pour le lot 1 (1,5 mg déposé)

##### ▪ LOT2 2,5mg déposés

<b>LOT2_2,5mg</b>	mg déposés	Ni ng/filtre	$\sigma$	Cu ng/filtre	$\sigma$	Cd ng/filtre	$\sigma$	Pb ng/filtre	$\sigma$	Mn ng/filtre	$\sigma$	As ng/filtre	$\sigma$
F452	2,4186	957,2	25,2	2978,7	64,6	174,4	1,3	5296,4	52,9	2421,1	39,4	176,7	3,3
F477	2,584	884,9	12,2	2909,0	46,4	169,4	2,4	5219,5	28,6	2258,4	36,7	169,0	4,1
F490	2,457	911,3	17,8	3004,0	41,9	178,9	0,9	5500,3	65,4	2357,2	50,5	168,3	1,7
F431	2,2506	974,5	23,0	3131,0	72,6	187,1	3,7	5635,2	259,7	2514,3	38,2	179,8	2,3
F293	2,3445	1045,6	28,6	3385,8	79,9	198,9	1,9	6000,1	227,1	2771,2	45,9	192,5	5,9
moyenne	2,41	954,7		3082		182		5530		2464		177	
écart type	0,12	62,1		188		12		310		195		10	

Tableau 24 : Valeurs individuelles pour chaque filtre et écart-type  $\sigma$  associé pour le lot 2 (2,5 mg déposé)

LOT2_2,5mg	Ni ng/filtre	Cu ng/filtre	Cd ng/filtre	Pb ng/filtre	Mn ng/filtre	As ng/filtre
moyenne	955	3082	182	5530	2464	177
2σ	124	376	23	620	390	20
en %	13%	12%	13%	11%	16%	11%

Tableau 25 : Moyenne pour chaque analyte et 2σ associé pour le lot 2 (2,5 mg déposé)

A nouveau, on note une plus importante dispersion des résultats pour tous les analytes quantifiés entre le LOT1 et le LOT2, ce qui s'explique par la faible masse déposée d'environ 1,5 mg.

### 6.2.4.3 Comparaison des résultats

L'écart normalisé  $E_N$  est calculé selon la formule (2). Si  $E_N < 1$ , alors il n'est pas observé de différence significative entre les moyennes (cf. tableau 26).

$$E_N = \frac{|X_{LNE} - X_{IMT}|}{\sqrt{U_{LNE}^2 + U_{IMT}^2}} \quad (2)$$

Avec :

- $X_{LNE}$  la valeur moyenne LNE
- $X_{IMT}$  la valeur moyenne IMT Nord Europe
- $U_{LNE}^2$  l'incertitude élargie LNE
- $U_{IMT}^2$  l'incertitude élargie IMT Nord Europe

LOT1_1,5mg	Ni	As	Cd	Mn	Cu	Pb
LNE	522	126	134	1777	2365	3875
U (k=2)	150	28	26	480	576	705
IMT	711	131	134	1843	2283	4106
U (2σ)	192	24	29	526	600	780
$E_N$	0,78	0,13	0	0,09	0,10	0,22

LOT2_2,5mg	Ni	As	Cd	Mn	Cu	Pb
LNE	658	166	180	2257	3010	5189
U (k=2)	148	32	30	406	558	645
IMT	955	177	182	2464	3082	5530
U (2σ)	124	20	23	390	376	620
$E_N$	1,54	0,30	0,046	0,37	0,11	0,38

Tableau 26 : Ecarts normalisés calculés entre l'IMT Nord Europe et le LNE pour les 2 lots de filtres

Les dispersions sont comparables comme indiqué dans les figures 10 et 11.

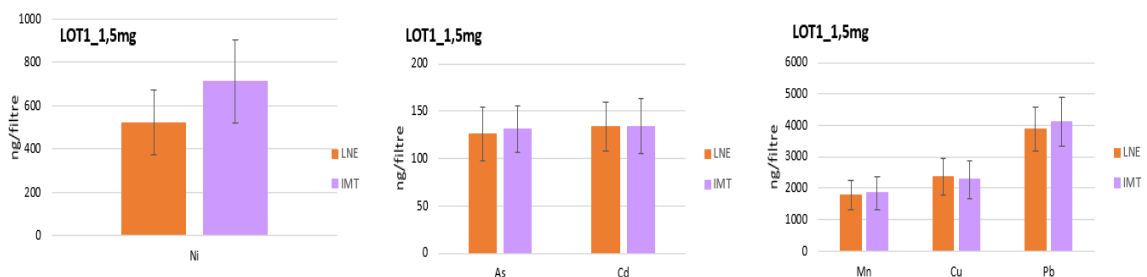


Figure 10 : Comparaison entre le LNE et l'IMT Nord Europe pour le LOT1

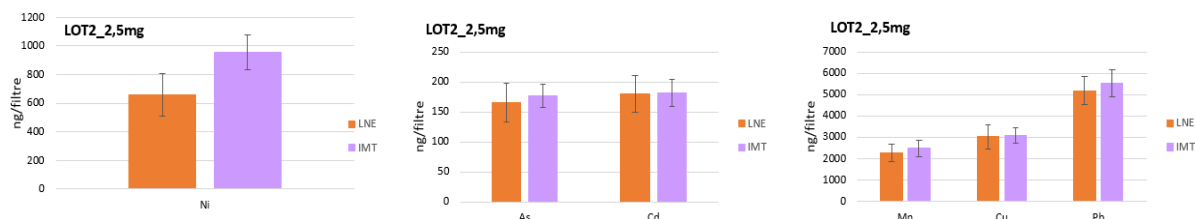


Figure 11 : Comparaison entre le LNE et l'IMT Nord Europe pour le LOT2

A l'exception du nickel, les résultats de l'IMT Nord Europe sont en bon accord avec ceux du LNE pour les 2 lots.

Néanmoins, à ce stade, l'incertitude élargie globale estimée reste conséquente : de l'ordre de 20% pour le LOT2 et de 30% en moyenne pour le LOT1. Les résultats pour le nickel étant globalement plus dispersés de 30 à 40%.

Le nickel est un élément très interféré par l'oxyde de calcium. Or, dans ce type de matériau, la teneur en calcium est estimée en FX à environ 60%, ce qui peut expliquer les dispersions observées. Le LNE a procédé à des quantifications au moyen d'une cellule de collision (ICP iCAPQ mode KED He) afin de limiter le taux d'oxydes (<1%), mais également en moyenne résolution (ICP Element XR résolution ≈4500). Les résultats obtenus sont parfaitement comparables et les interférences sont correctement éliminées (cf. tableau 27).

en ng/filter	mesure en moyenne résolution	mesure en cellule de collision	moyenne	écart type	coeff variation
F345	694	670	682	17	2%
F366	682	633	658	35	5%
F375	666	631	649	25	4%
F453	666	596	631	49	8%
F478	607	623	615	11	2%
F481	710	663	687	33	5%
F252	758	700	729	41	6%

Tableau 27 : Comparaison entre les mesures MR et les mesures KED He

La variabilité observée semble due principalement à l'hétérogénéité de la répartition du nickel dans l'aérosol généré.

Ces matériaux, que ce soit le LOT1 et le LOT2 sont des matériaux de référence à matrice, mais au vu des dispersions observées qui sont trop élevées principalement pour le nickel, leur utilisation pour évaluer l'exactitude n'est pas conseillé. Cependant, ils peuvent être utilisés dans le suivi des performances des méthodes mises en œuvre dans les laboratoires.

## 6.3 Caractérisation des lots par exploitation des résultats des comparaisons

### 6.3.1 Lot 2

Le LOT2 constitué de filtres sur lesquels ont été déposés 2,5 mg de matériau de cendres industrielles par génération d'aérosol et sélection de particules PM<sub>2,5</sub> a fait l'objet de 2 comparaisons. L'une dans le cadre du projet européen JRP AEROMET I (EURAMET), l'autre dans le cadre du LCSQA.

Ces résultats sont regroupés (cf. tableau 28), car le dépôt effectué lors de ces 2 comparaisons (celle du JRP et celle entre le LNE et l'IMT Nord Europe) respecte la condition retenue d'une variation maximale de 10% pour la masse déposée. Ainsi, la fidélité intermédiaire peut être estimée afin de caractériser ce lot.

FILTRE	Labo	mg déposés	Ni	Cu	Cd	Pb	Mn	As	Co	V
F6	NTUA	2,47		3462	analyte non analysé	6507	3623	147	237	226
F7		2,48	837	3151		2760	142	201	206	
F8		2,55	630	3699		6728	3265	161	246	224
F9		2,48	594	3822		3116	153	241	220	
F10		2,59	790			6622	3521	156	243	248
F11	NPL	2,51		3692	176	4870	2727	183	212	194
F12		2,60	835	3967	191	5258	2963	203	230	217
F13		2,42	716	3535	165	4597	2621	177	200	191
F14		2,47	704	3536	167	4672	2652	177	200	191
F15		2,44	695	3551	161	4485	2596	174	197	184
F21	LNE	2,53	695	3802	183	6011	2882	182	245	224
F22		2,58	629	3702	167	5888	2837	168	230	202
F23		2,56	708	3654	175	6086	2988	171	247	208
F24		2,54	610	3367	162	5586	2702		225	174
F25		2,58	776	3648	203	6015	2979		283	177
F345	LNE	2,258	682	3179	190	5399	2384	189	199	analyte non analysé
F252		2,334	729	3186	193	5492	2428	167	198	
F481		2,297	686	3116	184	5244	2237	167	184	
F453		2,3624	631	2748	164	4779	2188	172	183	
F491		2,4206	616	2839	170	4997	2035	164	172	
F478		2,5037	615	2672	163	4735	1891	169	178	
F366		2,4412	657	3096	185	5308	2219	163	199	
F384		2,5169		2738	162	4949	2232	147	192	
F375		2,5717	649	2999	185	5250	2234	137	183	
F316		2,61		3527	201	5764	2725	180	238	
F452	IMT	2,4186	957	2979	174	5296	2421	177	analyte non analysé	analyte non analysé
F477		2,584	885	2909	169	5220	2258	169		
F490		2,457	911	3004	179	5500	2357	168		
F431		2,2506	975	3131	187	5635	2514	180		
F293		2,3445		3386	199	6000	2771	193		
	<b>moyenne</b>	<b>2,47</b>	<b>728</b>	<b>3314</b>	<b>178</b>	<b>5461</b>	<b>2638</b>	<b>169</b>	<b>215</b>	<b>206</b>
	écart type $\sigma$	0,10	113	367	13	610	417	15	28	21
	$2\sigma$	0,20	226	733	26	1220	835	30	56	42
	en %		31	22	15	22	32	18	26	20

**Tableau 28 : Valeurs individuelles des 2 comparaisons**

La fidélité intermédiaire est déterminée par une analyse ANOVA (cf. annexe B) des valeurs individuelles du tableau 29.

La caractérisation du LOT2 conduit aux valeurs suivantes :

	Ni	Cu	Cd	Pb	Mn	As	Co	V
Teneur en ng/filtre	728	3314	178	5461	2638	169	215	176
$U_{\text{caractérisation}} (k=2)$	240	778	27	1067	677	31	56	45
%	33%	23%	15%	20%	26%	18%	26%	25%

**Tableau 29 : Teneur en ng/filtre et incertitude de caractérisation associée**

Pour les éléments réglementés, les directives précisent un objectif de qualité à atteindre pour les mesures annuelles, correspondant à une incertitude maximale de 25 % pour Pb et de 40 % pour les autres éléments.

Ce lot satisfait à cet objectif. Il peut être utilisé pour évaluer et suivre l'ensemble des performances des méthodes mises en œuvre dans les laboratoires.

### 6.3.2 Lot 1

Il a été décidé de regrouper toutes les valeurs obtenues (cf. tableau 30) :

- celles de la comparaison bilatérale LNE/IMT Nord Europe,
- celles indiquées au paragraphe 5.2.3 correspondant à un petit échantillon de lot test pour un dépôt de 1,5 mg. La dispersion en masse déposée de 14% ne répond pas exactement à la condition retenue de 10% maximal. Mais, il est néanmoins exploité, cette différence ayant peu d'impact au regard de la dispersion globale des valeurs.

La fidélité intermédiaire est déterminée selon la même méthode que celle décrite dans le paragraphe précédent (cf. annexe C).

FILTRE	Labo	mg déposés	Ni	Cu	Cd	Pb	Mn	As	Co
F82	LNE	1,43	610	1787	101	3048	1510	116	129
F84		1,445	579	1867	108	3286	1587	119	134
F87		1,585	635	2207	121	3575	1745	133	144
F91		1,54	745	1816	106	3184	1617	124	137
F95		1,49	606	1894	110	3250	1666	121	136
F37	LNE	1,7941	562	2557	140	4054	2013	124	126
F97		1,8072	570	2562	143	4129	1971	130	153
F102		1,7217	478	2155	126	3612	1584	119	125
F127		1,7644	512	2378	133	3922	1805	133	141
F141		1,6336	550	2618	147	4190	2053	146	154
F174		1,5587	475	2092	121	3512	1461	115	84
F188		1,6598	572	2479	138	3969	1833	137	125
F192		1,7058	468	2202	125	3738	1421	121	94
F406		1,58	507	2246	129	3745	1854	112	95
F45		1,7979	581	1833	111	3534	1456	113	
F153	IMT	1,6209	694	2131	128	3891	1701	125	
F189		1,7081		2483	146	4384	1996	138	
F416		1,5868	779	2405	140	4245	1950	133	
F99		1,7312	788	2564	145	4476	2111	145	
		moyenne	1,640	595	2225	127	3776	1754	126
	écart type $\sigma$	0,117	100	285	15	416	221	10	22
	$2\sigma$	0,235	199	570	30	833	442	21	43
	en %	14%	33%	26%	23%	22%	25%	16%	34%

**Tableau 30 : Valeurs individuelles de la comparaison bilatérale LNE/IMT Nord Europe et lot test**

La caractérisation du LOT1 conduit aux valeurs suivantes :

	Ni	Cu	Cd	Pb	Mn	As	Co
Teneur en ng/filtre	595	2225	127	3776	1754	126	127
$U_{\text{caractérisation}} (k=2)$	223	617	33	928	445	21	44
%	37%	28%	26%	25%	25%	16%	35%

**Tableau 31 : Teneur en ng/filtre et incertitude de caractérisation associée pour le lot 1**

Le LOT1 présente une variabilité supérieure à celle du LOT2 explicable, à la fois de par la faible masse déposée, mais également par l'hétérogénéité de l'aérosol généré. Par ailleurs, ce lot n'a pas fait l'objet d'autant d'analyses que le LOT2.

Les dispersions pour le LOT1 sont plus importantes que celles du LOT2 et satisfont les objectifs de la directive, même si pour le Ni et le Pb, elles correspondent aux limites maximales requises.

Ce matériau ne peut être utilisé pour évaluer l'exactitude. Cependant, il peut servir dans le suivi des performances des méthodes mises en œuvre dans les laboratoires.

## 6.4 Conclusion

Les cendres utilisées dans cette étude, présentant une composition chimique globale (mis à part la fraction carbone) proche des particules présentes dans le milieu urbain, sont représentatives de la pollution.

La fabrication de filtres impactés est maîtrisée (cf. figure 12), puisqu'il est possible de produire sans trop de pertes, des filtres dont la masse impactée présente une fidélité inférieure à 10 %, et ce, à deux niveaux de concentration. Les 2 matériaux développés dans cette étude (filtres avec X mg de poussières impactées) peuvent être mis en œuvre pour la surveillance des méthodes.

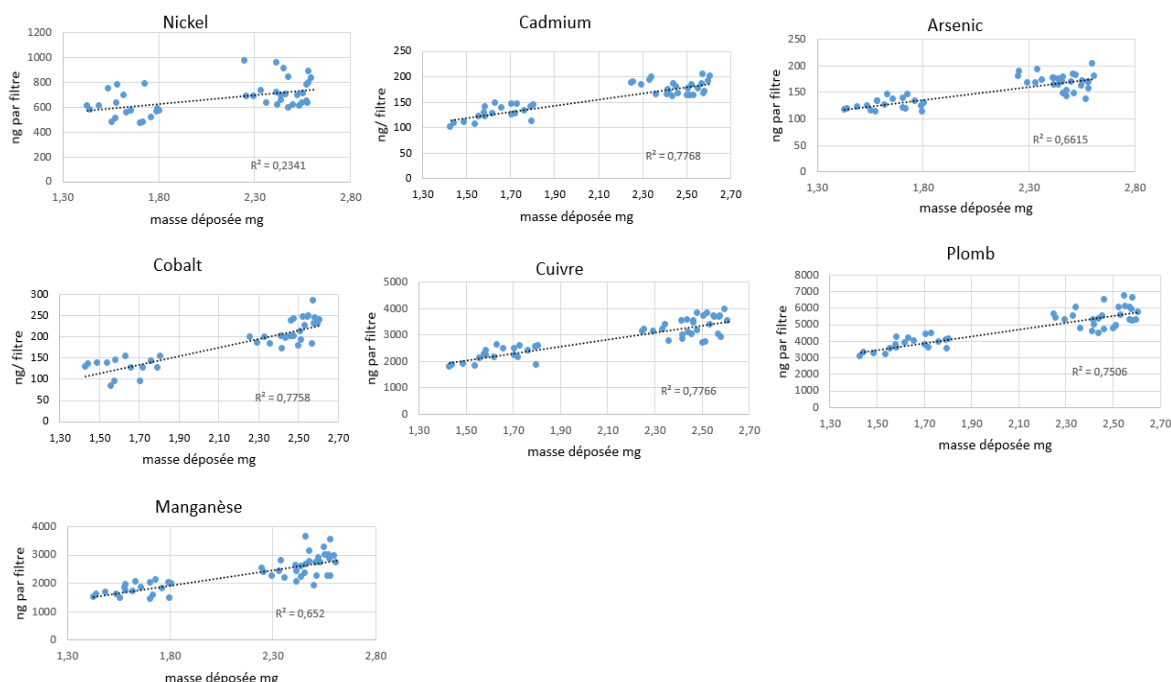


Figure 12 : Teneurs en fonction des masses déposées pour les LOT1 et LOT2

## 7. ANALYSE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ DES LOTS PRODUITS

Rappelons que la mise en suspension de ces cendres est effectuée au moyen d'un disperseur d'aérosol modèle SAG410/U.

Pour produire 3 à 5 filtres selon le niveau de dépôts, il est nécessaire de prélever à chaque fois quelques dizaines de grammes du matériau initial afin de remplir le réservoir du disperseur.

Puis, le matériau est conduit sur un anneau en rotation au-dessus duquel une buse venturi produit l'aérosol. Cet aérosol est ensuite acheminé vers un cyclone afin de collecter sur un porte filtre, des particules PM<sub>2,5</sub>.

Ainsi bien que la distribution en taille et la concentration massique particulaire globale soient suivies au niveau de l'aérosol au moyen d'analyseurs APS et TEOM, il ne peut être garanti que la composition chimique de l'aérosol produit soit stable et parfaitement homogène durant tout le temps de chargement d'un filtre. Ces opérations reproduites sur des lots de centaines de filtres ainsi que les analyses effectuées lors de différentes comparaisons ont conduit à des dispersions moyennes par analyte de 25% à 35%.

L'objectif de cette analyse de l'hétérogénéité des lots produits consiste à tenter d'évaluer la part liée au matériau initial et celle attribuable au « système aérosol ».

## 7.1 Caractérisation du matériau initial

En 2022, pour mieux comprendre l'impact de chaque étape du processus de fabrication des filtres et apporter des améliorations pour une production future, il a été décidé d'évaluer la dispersion pour les métaux As, Cd, Ni, Cu, Pb, Mn, Co, V, due au prélèvement du matériau initial servant à remplir le réservoir du disperseur et conduisant au renouvellement nécessaire de l'aérosol après production d'environ 5 filtres. Le mercure a également été mesuré afin d'envisager ultérieurement la fourniture d'une teneur moyenne pour chaque lot, d'autant que l'IMT Nord Europe a mesuré également cet élément lors de la comparaison bilatérale.

Pour cette démarche, des positions de prélèvement ont été repérées A, B, C, D, M dans le seau contenant le matériau initial d'environ 5kg de cendres. Elles sont indiquées en figure 13.

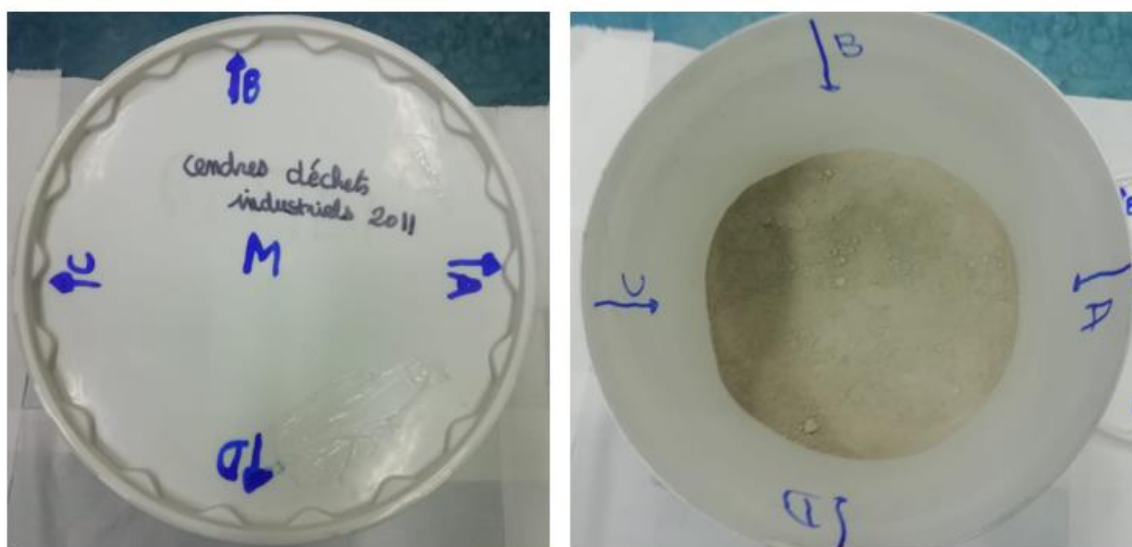


Figure 13 : Repérage des positions A, B, C, D, M



Chaque prélèvement contient quelques dizaines de grammes (correspondant globalement au remplissage du réservoir du disperseur utilisé lors de la fabrication des lots) d'où sont extraits des aliquotes de 15, 25 et 50 mg pour la minéralisation.

25 prélèvements ont été effectués, ce qui couvre le renouvellement (tous les 5 filtres environ) nécessaire de l'aérosol pour la fabrication d'une centaine de filtres.

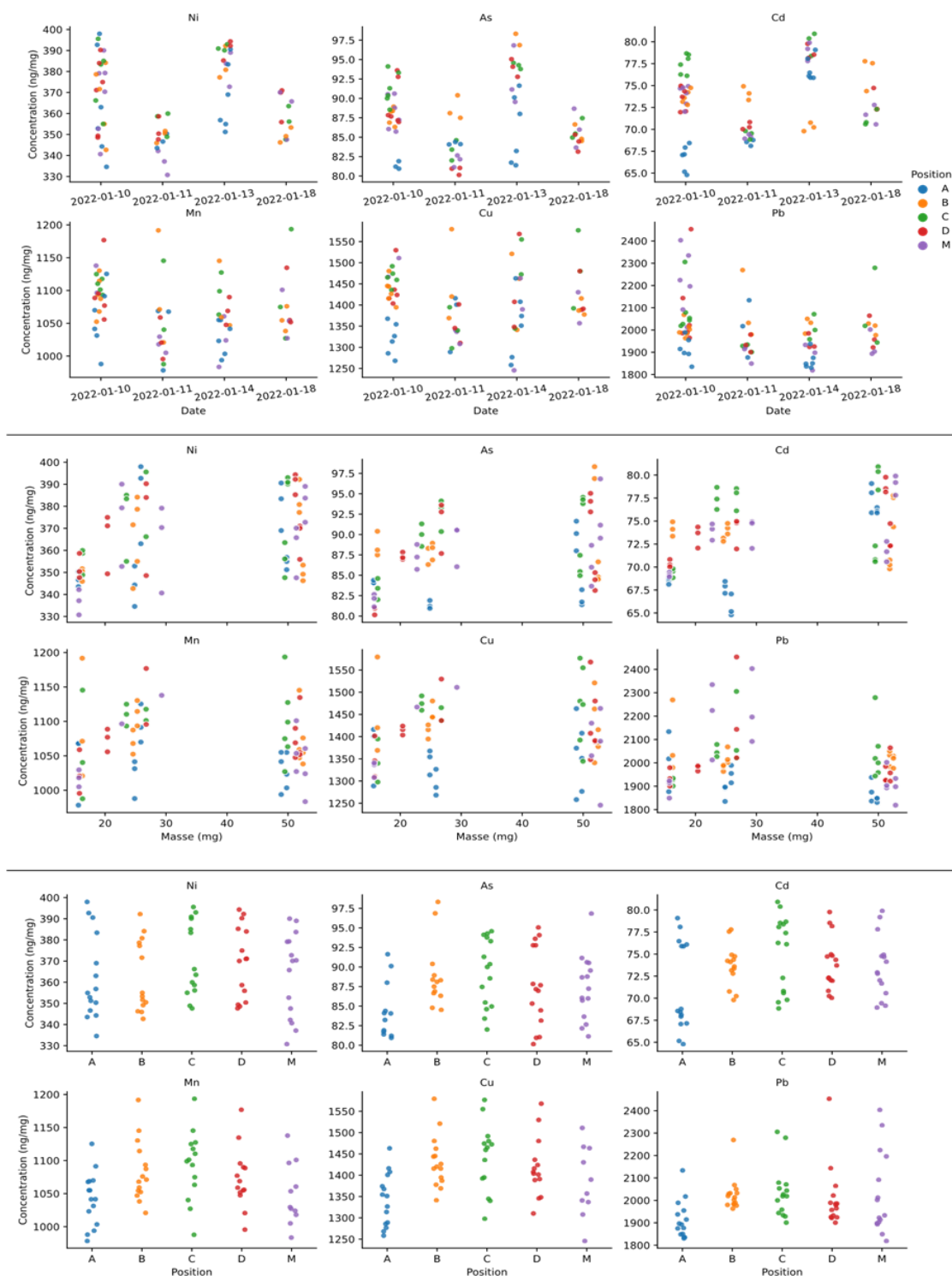
Les analyses ont été faites par étalonnage externe, en ICP MS (iCAPQ Thermo) mode KED, cellule de collision avec hélium. Une étude statistique menée par le service mathématique du LNE a porté sur les éléments Ni, As, Cd, Cu, Pb, Mn, V et Co. Quant au Hg, il fera l'objet d'un traitement ultérieur lorsque les données sur les filtres LOT1 et 2 seront enrichies.

Les dépôts de cendres par génération d'aérosol ont été effectués dans un laboratoire climatisé à hygrométrie contrôlée, en conséquence ces paramètres sont négligeables.

Une erreur de répétabilité du système aérosol est prise en compte pour la masse de cendre déposée (cf. tableau 15).

Pour chaque analyte  $\theta$ , la concentration  $C_{\theta,j}$  est mesurée  $n$  fois ( $j = 1, \dots, n$ ).

Pour un analyte donné,  $n$  varie entre 68 et 75 analyses de cendres en concentration (cf. annexe D). Les données des concentrations mesurées en fonction de la date de prélèvement et analyse, de la position dans le seau et de la masse prélevée sont représentées en Figure 14.



**Figure 14 : Concentration par analyte en fonction de la position dans le seau et de la date de prélèvement**

Pour étudier simultanément les effets de position dans le seau, de date de prélèvement/analyse et de la masse analysée, un modèle linéaire de variance à effet mixte [20] est utilisé.

La modélisation linéaire à effet mixte indique qu'il n'y a pas d'effet de la position du prélèvement et que l'influence de la masse du prélèvement sur la concentration est négligeable (moins de 0,51 ng/mg pour un mg de variation de la masse de prélèvement).

Les données numériques sont indiquées en annexe E, elles conduisent aux résultats résumés dans le tableau 32.

	As	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
Écart-type position (ng/mg)	2,564	1,662	35,904	17,305	4,158	37,579
Écart-type date (ng/mg)	3,806	2,88	13,589	15,984	13,934	48,331
Écart-type résiduel (ng/mg)	2,936	2,854	69,499	43,663	13,991	116,412

**Tableau 32 : Ecart-type attribué à chaque effet pour chaque analyte**

Au vu de ces résultats, il n'est pas observé d'effet significatif de la position, ou de la date de prélèvement sur la concentration des cendres.

Enfin, la variance d'analyse est calculée en prenant en compte la contribution des étalons de mesure préparés par gravimétrie (l'incertitude étant négligeable), du modèle mathématique (régression linéaire) pour calculer les concentrations et du nombre de mesures réalisées pour déterminer la concentration de chaque analyte. Enfin, l'écart-type combiné pour chaque analyte est indiqué dans le tableau 33.

	As	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
Écart-type d'analyse (ng/mg)	3,6	3,8	32,9	35,2	11,5	33,3
Écart-type position (ng/mg)	2,564	1,662	35,904	17,305	4,158	37,579
Écart-type date (ng/mg)	3,806	2,88	13,589	15,984	13,934	48,331
Écart-type résiduel (ng/mg)	2,936	2,854	69,499	43,663	13,991	116,412
Écart-type combiné $\sqrt{\text{var}(C_{0,j})}$ (ng/mg)	6,5	5,8	85,9	60,8	23,2	135,7

**Tableau 33 : Ecart-type combiné pour chaque analyte**

Pour le cobalt et le vanadium, la variance combinée a été également calculée avec le modèle linéaire à effet mixte ; l'écart-type de position est négligeable. Les résultats sont indiqués dans le tableau 34.

	Co	V
écart type d'analyse ng/mg	3,9	4
écart type répétition ng/mg	7,7	9,4
écart type combiné ng/mg	8,6	10,2

**Tableau 34 : Ecart-type combiné pour Co et V**

Les concentrations moyennes pour chaque analyte et leurs incertitudes combinées associées (u) sont indiquées dans le tableau 35.

	V	Mn	Ni	Cu	Co	As	Cd	Pb
C ng/mg	121,5	1068,8	365,8	1404,6	103,3	87,6	73,3	2002,6
variance combinée ng <sup>2</sup> /mg <sup>2</sup>	104	3700	539	7386	74,5	42,6	33,6	18409
u <sub>combiné</sub> ng/mg	10,2	60,8	23,2	85,9	8,6	6,5	5,8	135,7

**Tableau 35 : Concentration moyenne des analytes dans le matériau initial en ng/mg avec l'incertitude-type combinée associée (u)**

Il est possible d'exprimer la teneur par filtre, comme étant le produit de la concentration de chaque analyte du matériau initial et de la masse moyenne déposée pour chaque lot comme indiqué en tableau 36.

Moyenne en ng par filtre		
$\mu = \mathbb{E}(Y_{\theta,i})$		
	LOT1_1,5mg	LOT2_2,5mg
V	207	293
Mn	1817	2576
Ni	622	881
Cu	2388	3385
Co	176	249
As	149	211
Cd	125	177
Pb	3404	4826

**Tableau 36 : Teneur des analytes en ng par filtre pour les lot1 et lot2**

Il est également possible de calculer l'écart-type associé en considérant que la masse  $m_i$  de dépôt sur un filtre  $i$ , est supposée suivre une loi normale de moyenne  $\mu_m$  et de variance  $\sigma_m^2$ .

Ainsi, sous l'hypothèse d'indépendance entre les concentrations et la masse du dépôt, la masse peut être exprimée comme suit :

$$\mathbb{E}(Y_{i,\theta}) = \bar{C}_\theta \mu_m, \quad (2)$$

Avec :

$$\bar{C}_\theta = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n C_{\theta,j}.$$

En utilisant la formule de propagation des variances pour le produit de deux variables aléatoires indépendantes, la variance est alors :

$$\text{var}(Y_{i,\theta}) = \bar{C}_\theta^2 \sigma_m^2 + \text{var}(C_\theta) \mu_m^2 \quad (3)$$

Avec les valeurs  $\mu_m$  et  $\sigma_m$  établies pour chaque lot en tableau 15 et en considérant que l'incertitude d'étalonnage de la balance utilisée pour peser les dépôts par filtre est négligée (inférieure à 1%).

Les écarts-types associés en ng par filtre pour chaque analyte et chaque lot sont fournis en tableau 37.

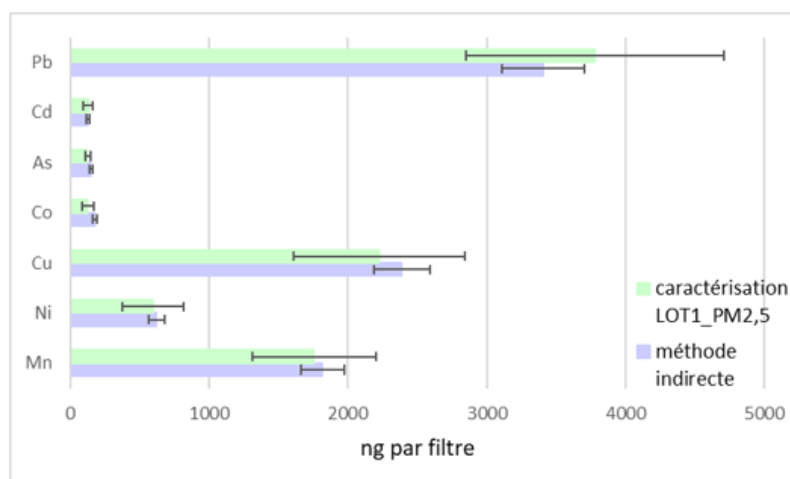
Ecart -type associé en ng		
$\sigma = \sqrt{\text{var}(Y_{\theta,i})}$		
	LOT1_1,5mg	LOT2_2,5mg
V	9	13
Mn	79	111
Ni	27	38
Cu	100	141
Co	7,9	11
As	6,6	9,4
Cd	5,6	7,8
Pb	149	211

**Tableau 37 : Ecart-type associé en ng par filtre pour les lot1 et lot2**

Cette approche dite « méthode indirecte » permet d'estimer la contribution de l'hétérogénéité du matériau aux lots de filtre produits et de comparer les valeurs estimées par cette méthode à celles de la caractérisation pour chaque lot (cf. tableaux 38-39 et figures 15-16).

		LOT1	Mn	Ni	Cu	Co	As	Cd	Pb
méthode indirecte	moyenne ng/filtre		1817	622	2388	176	149	125	3404
	U (k=2) ng/filtre		158	54	200	16	13	11	299
	Urelatif %		8,7%	8,7%	8,4%	9,0%	8,9%	8,9%	8,8%
caractérisation LOT1_PM <sub>2,5</sub>	moyenne ng/filtre		1754	595	2225	127	126	127	3776
	U (k=2) ng/filtre		445	223	617	44	21	33	928
	Urelatif %		25%	37%	28%	35%	16%	26%	25%

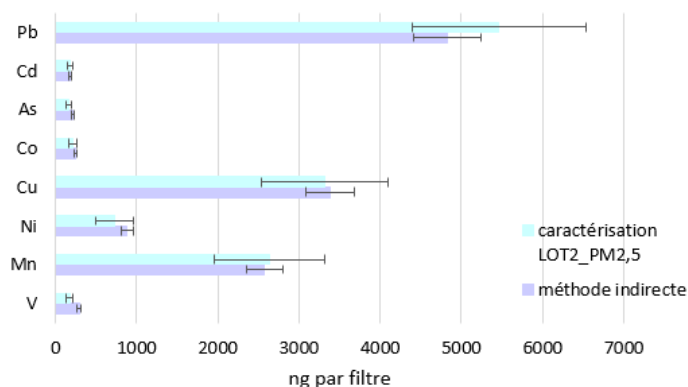
**Tableau 38 : Valeurs et incertitudes associées pour le LOT1 pour chaque analyte estimées par la méthode indirecte et la méthode de caractérisation**



**Figure 15 : Représentation des valeurs et incertitudes associées pour le LOT1 pour chaque analyte estimées par la méthode indirecte et la méthode de caractérisation**

LOT2		V	Mn	Ni	Cu	Co	As	Cd	Pb
méthode indirecte	moyenne ng/filtre	293	2576	881	3385	249	211	177	4826
	U (k=2) ng/filtre	27	222	77	294	22	19	16	421
	Urelatif %	9,1%	8,6%	8,7%	8,7%	9,0%	8,9%	8,9%	8,7%
caractérisation LOT2_PM <sub>2,5</sub>	moyenne ng/filtre	176	2638	728	3314	215	169	178	5461
	U (k=2) ng/filtre	45	677	240	778	56	31	27	1067
	Urelatif %	25%	26%	33%	23%	26%	18%	15%	20%

**Tableau 39 : Valeurs et incertitudes associées pour le LOT2 pour chaque analyte estimées par la méthode indirecte et la méthode de caractérisation**



**Figure 16 : Représentation des valeurs et incertitudes associées pour le LOT2 pour chaque analyte estimées par la méthode indirecte et la méthode de caractérisation**

Quel que soit le lot produit, il n'existe pas de différence significative entre les valeurs de la méthode directe et celle issue de la caractérisation des lots. Ceci met en évidence qu'il n'y a pas de modification majeure de la composition chimique des cendres lors de l'impactage sur le filtre par génération d'aérosols.

## 7.2 Evaluation de l'incertitude du système aérosol

Il est proposé d'évaluer l'effet du « système aérosol » indirectement en retranchant la variabilité des teneurs déterminées comme décrit au chapitre 6.1 à la variabilité observée lors de la comparaison bilatérale 2021.

Si la variance de l'erreur d'analyse chimique des cendres est proche de celle de l'analyse directe des filtres, il est supposé que :

$$\text{Var}(\text{« système aérosol »}) = \text{var}(\text{observée}) - \text{var}(\text{indirecte}).$$

Pour réaliser cette analyse, les résultats de la comparaison bilatérale IMT Nord Europe-LNE sont exploités. Les résultats pour le LOT1 sont traités, car c'est sur ce lot que la variabilité est la plus conséquente. Ils sont fournis dans le tableau 40.

LOT1_1,5mg	As	Cd	Cu	Mn	Pb
var observée LNE ng <sup>2</sup>	126	116	53386	56451	94126
var méthode indirecte ng <sup>2</sup>	44	31	10916	6223	22344
U relatif méthode indirecte	9%	9%	9%	9%	9%
var "système aérosol" ng <sup>2</sup>	82	85	42471	50228	71782
U relatif système aérosol	12%	15%	17%	25%	16%

**Tableau 40 : Evaluation de l'incertitude du système aérosol pour le LOT1**

Globalement, le système aérosol contribue en moyenne à 17% sur l'incertitude finale. Cette estimation est sans doute un peu sous-estimée au regard du modèle défini un peu simplifié. Par ailleurs, l'exploitation a été faite avec les résultats d'une quinzaine de filtres et sans avoir pu estimer à ce stade la reproductibilité du système dans le temps.

Toutefois, cela permet d'envisager quelques améliorations futures.

## 8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le précédent MRC en PM<sub>10</sub> élaboré entre 2010 et 2012 consistait en un seul lot de 120 filtres pour lequel un dépôt par écrasement manuel d'environ 15 mg de cendres de déchets ménagers avait été réalisé.

Les teneurs certifiées pour les 4 métaux (As 470ng/filtre ; Cd 2950 ng/filtre ; Ni 490 ng/filtre, Pb 38480 ng/filtre) étaient plus proches des valeurs cibles de la directive pour des volumes de prélèvement hebdomadaires de 168m<sup>3</sup>.

Les incertitudes élargies de l'ordre de 4% pour le plomb et le cadmium correspondaient à des teneurs respectivement 10 à 20 fois supérieures à celles des nouveaux lots.

Pour pouvoir descendre à des teneurs inférieures, il a fallu envisager un autre moyen de dépôt des cendres sur les filtres. Ainsi, de nouveaux lots de filtres ont été produits pour des particules PM<sub>2,5</sub> par génération d'aérosols en vue de l'évolution de la réglementation. Pour caractériser ces 2 lots, le choix retenu a consisté à exploiter les différents essais de comparaisons du projet européen JRP Aeromet I (EURAMET) et de la bilatérale IMT Nord-Europe/LNE. Ainsi, toutes les sources d'incertitudes liées à la reproductibilité du système de génération de l'aérosol, à l'hétérogénéité du matériau originel, à la minéralisation toutefois recommandée avec un mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à l'analyse, au transport et à la robustesse du dépôt ont finalement été globalement estimées par cette exploitation.

Au terme de cette étude, le LNE dispose donc de 2 lots d'une centaine d'unités chacun dont les teneurs en exprimées en ng par filtre sont résumées dans les tableaux 41 et 42.

LOT2_2,5mg	V	Mn	Co	Ni	Cu	As	Cd	Pb
Teneur en ng par filtre	176	2638	215	728	3314	169	178	5461
U (k=2)	45	677	56	240	778	31	27	1067
Urelatif (k=2)	26%	26%	26%	33%	23%	18%	15%	20%

**Tableau 41 : Teneurs exprimées en ng/ filtre et incertitude associée pour le LOT2**

LOT1 1,5mg	Mn	Co	Ni	Cu	As	Cd	Pb
Teneur en ng par filtre	1754	127	595	2225	126	127	3776
U (k=2)	445	44	223	617	21	33	928
Urelatif (k=2)	25%	35%	37%	28%	17%	26%	25%

**Tableau 42 : Teneurs exprimées en ng/ filtre et incertitude associée pour le LOT1**

Le mode de dépôt par génération d'aérosol, la sélection de particules plus fines PM<sub>2,5</sub> et les niveaux de teneurs analysés justifient l'incertitude élargie d'environ à 25% pour le plomb et le cadmium.

De même, l'incertitude élargie à 9% pour l'arsenic dans l'ancien MR correspondait à une teneur de 2 à 3 fois supérieure à celles des nouveaux MR dont l'incertitude est établie à 18%.

Pour le nickel, les teneurs dans l'ancien MR et les nouveaux lots sont parfaitement comparables. Néanmoins, il est identifié une augmentation de l'incertitude qui représentait 16% en 2012 contre 35% en 2022.

Pour le manganèse et le cuivre dont les teneurs sont voisines de celles du plomb, les incertitudes élargies sont également voisines à environ 25%.

De même, pour le vanadium et le cobalt dont les teneurs s'apparentent à celles de l'arsenic, les incertitudes élargies sont estimées à environ 30%.

Pour le LOT1, la dispersion des mesures est plus importante, ce qui est corrélé à la limite de reproductibilité en terme de chargement des filtres, la masse de 1,5 mg déposée n'étant pas suffisamment représentative de la stabilité de l'aérosol.

Ces Matériaux de Référence « filtre + particules » sont donc des outils pour évaluer les caractéristiques des performances des méthodes mises en œuvre dans les laboratoires.

Il est à noter que ces Matériaux de Référence ont été distribués auprès des laboratoires réalisant les analyses pour les AASQA lors de la comparaison interlaboratoires de 2023 organisée par l'IMT Nord Europe avec le LNE. L'exploitation des résultats permettra d'obtenir des informations supplémentaires sur ces MR.

Par ailleurs, des pistes d'amélioration pourront être envisagées pour la production de futurs lots au moyen du système de génération d'aérosol.

Par exemple, l'intégralité du matériau initial de cendres pourrait être tamisée à un niveau de 100 µm pour disposer en amont d'une distribution en taille plus homogène du matériau. Cette étape pourrait faciliter également la production de l'aérosol sans engendrer des problèmes de colmatage parfois observés.

De même, il pourrait être envisagé de suivre non seulement la concentration massique particulaire globale, mais également la concentration particulaire de quelques analytes tels le nickel, l'arsenic et le plomb afin de s'assurer de l'homogénéité de l'aérosol au moment du dépôt sur filtre.

Enfin, une génération en voie liquide pourrait être investiguée pour obtenir une stabilité de génération optimale pendant plusieurs heures et ainsi mieux contrôler le dépôt d'aérosol sur les filtres quartz.



## 9. REFERENCES

---

- [1] World Health Organization. Health Topics: Air Pollution: Ambient Air Pollution. Available online: [https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab\\_2](https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab_2) (accessed on 21 October 2020).
- [2] European Commission Council. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. Off. J. Eur. Union 2008, L152\_1, 1–44.
- [3] European Commission Council. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Off. J. Eur. Union 2005, L23\_3, 3–16.
- [4] site LCSQA <https://www.lcsqa.org>.
- [5] Oster, C.; Labarraque, G.; Fiscaro, P. Certification of a reference material of metal content in atmospheric particles deposited on filters. Anal. Bioanal. Chem. 2015, 407, 3035–3043.
- [6] EMPIR AEROMET Project. Available online: [www.aerometproject.com](http://www.aerometproject.com) (accessed on 21 October 2020).
- [7] Phua, Z.; Giannis, A.; Dong, Z.; Grzegorz, L.; Wun Jern, N. Characteristics of incineration ash for sustainable treatment and reutilization. Environ. Sci. Pollut. Res. 2019, 26, 16974–16997.
- [8] Avis ANSES en saisine n° « 2015\_SA\_0216 ». Polluants « émergents » dans l’air ambiant Identification, catégorisation et hiérarchisation de polluants actuellement non réglementés <https://www.anses.fr/fr/system/files/AIR2015SA0216Ra.pdf>.
- [9] Method for Preparation of a Candidate Reference Material of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> Airborne Particulate Filters Loaded with Incineration Ash-Inter Comparison Results for Metal Concentrations *Atmosphere* 2021, 12(1),67; <https://doi.org/10.3390/atmos12010067>
- [10] INVS\_Extrapol29 Valérie Pernelet-Joly\_ AFFSET\_ Pollution atmosphérique n° 198-199
- [11] P. Maciejczyk, Lung-Chi Chen; Published 1 January 2005; Environmental Science; Inhalation Toxicology.
- [12] European Committee for Standardization (CEN), NF EN 14902:2005 Ambient Air Quality - Standard Method for the Measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM<sub>10</sub> Fraction of Suspended Particulate Matter, Brussels, Belgium, 2005.
- [13] Patashnick, H.; Ruppert, E. Continuous PM<sub>10</sub> measurements using the Tapered Element Oscillating Microbalance. J. Air Waste Manag. Assoc. 1991, 41, 1079–1083.
- [14] European Committee for Standardization (CEN), NF EN 12341:2014 Ambient Air - Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2.5</sub> Mass Concentration of Suspended Particulate Matter, Brussels, Belgium, 2014.
- [15] Chisholm, H.W. On the Science of Weighing and Measuring, and the Standards of Weight and Measure. Nature 1873, 9, 47–49.
- [16] National Physical Laboratory. Available online: <https://www.npl.co.uk/> (accessed on 22 October 2020).
- [17] Defra UK-Air. Available online: <https://uk-air.defra.gov.uk/networks/network-info?view=metals> (accessed on 22 October 2020).

- [18] National Technical University of Athens. Available online: <https://www.ntua.gr> (accessed on 22 October 2020).
- [19] School of Chemical Engineering. Available online: <https://chemeng.ntua.gr> (accessed on 22 October 2020).
- [20] Bates, Douglas et al. *Fitting linear mixed-effects using lme4*. arXiv preprint 1406.5823 (2014).

## 10. LISTE DES ANNEXES

---

<b>Annexes</b>	<b>titres</b>
<b>Annexe A</b>	ANOVA_Comparaison AEROMET
<b>Annexe B</b>	Caractérisation LOT2
<b>Annexe C</b>	Caractérisation LOT1
<b>Annexe D</b>	Analyses matériau initial
<b>Annexe E</b>	Résultat modélisation linéaire à effet mixte

## ANNEXES

### Annexe A :

ANALYSE DE VARIANCE <b>V</b> PM <sub>10</sub>							
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	1968,782528	1	1968,782528	5,947364581	0,037443051	5,117355029	
A l'intérieur des groupes	2979,309997	9	331,0344441				
<b>Total</b>	<b>4948,092524</b>	<b>10</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Mn</b> PM <sub>10</sub>							
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	144453,4835	2	72226,74173	2,78795953	0,093430812	3,682320344	
A l'intérieur des groupes	388600,0189	15	25906,66793				
<b>Total</b>	<b>533053,5024</b>	<b>17</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Ni</b> PM <sub>10</sub>							
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	33742,02134	2	16871,01067	17,11735879	0,000305688	3,885293835	
A l'intérieur des groupes	11827,29944	12	985,6082865				
<b>Total</b>	<b>45569,32078</b>	<b>14</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Cu</b> PM <sub>10</sub>							
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	2552991,546	2	1276495,773	31,2066291	1,08949E-05	3,805565253	
A l'intérieur des groupes	531760,255	13	40904,635				
<b>Total</b>	<b>3084751,801</b>	<b>15</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Co</b> PM <sub>10</sub>							
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	5473,181363	1	5473,181363	26,16339955	0,000453974	4,964602744	
A l'intérieur des groupes	2091,92286	10	209,192286				
<b>Total</b>	<b>7565,104223</b>	<b>11</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>As</b> PM <sub>10</sub>							
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	5498,690223	2	2749,345111	6,464489356	0,009446513	3,682320344	
A l'intérieur des groupes	6379,494868	15	425,2996579				
<b>Total</b>	<b>11878,18509</b>	<b>17</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Cd</b> PM <sub>10</sub>							
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	3178,866581	2	1589,433291	12,87806396	0,000554929	3,682320344	
A l'intérieur des groupes	1851,326366	15	123,4217578				
<b>Total</b>	<b>5030,192947</b>	<b>17</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Pb</b> PM <sub>10</sub>							
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	7676378,755	2	3838189,378	61,24967763	1,19394E-07	3,738891832	
A l'intérieur des groupes	877305,0466	14	62664,64618				
<b>Total</b>	<b>8553683,802</b>	<b>16</b>					

ANALYSE DE VARIANCE <b>V</b> PM <sub>2,5</sub>							Valeur critique pour
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F	
Entre Groupes	2747,75776	2	1373,87888	4,88860177	0,027994635	3,885293835	
A l'intérieur des groupes	3372,446218	12	281,0371848				
<b>Total</b>	<b>6120,203978</b>	<b>14</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Mn</b> PM <sub>2,5</sub>							Valeur critique pour
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F	
Entre Groupes	781294,3837	2	390647,1919	7,63586677	0,0072579	3,885293835	
A l'intérieur des groupes	613914,1035	12	51159,50862				
<b>Total</b>	<b>1395208,487</b>	<b>14</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Ni</b> PM <sub>2,5</sub>							Valeur critique pour
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F	
Entre Groupes	6501,770155	2	3250,885078	0,44661691	0,651952375	4,102821015	
A l'intérieur des groupes	72789,1177	10	7278,91177				
<b>Total</b>	<b>79290,88786</b>	<b>12</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Cu</b> PM <sub>2,5</sub>							Valeur critique pour
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F	
Entre Groupes	36869,29633	2	18434,64816	0,40154065	0,678711293	3,982297957	
A l'intérieur des groupes	505007,7218	11	45909,79289				
<b>Total</b>	<b>541877,0181</b>	<b>13</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Co</b> PM <sub>2,5</sub>							Valeur critique pour
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F	
Entre Groupes	3323,789699	2	1661,89485	4,54081678	0,03401433	3,885293835	
A l'intérieur des groupes	4391,883481	12	365,9902901				
<b>Total</b>	<b>7715,673181</b>	<b>14</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>As</b> PM <sub>2,5</sub>							Valeur critique pour
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F	
Entre Groupes	2477,910462	2	1238,955231	13,856221	0,001310922	4,102821015	
A l'intérieur des groupes	894,1508891	10	89,41508891				
<b>Total</b>	<b>3372,061351</b>	<b>12</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Cd</b> PM <sub>2,5</sub>							Valeur critique pour
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F	
Entre Groupes	101,0186374	1	101,0186374	0,49749276	0,500621668	5,317655072	
A l'intérieur des groupes	1624,443941	8	203,0554927				
<b>Total</b>	<b>1725,462579</b>	<b>9</b>					
ANALYSE DE VARIANCE <b>Pb</b> PM <sub>2,5</sub>							Valeur critique pour
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	F	
Entre Groupes	6987696,694	2	3493848,347	63,3958342	2,08786E-06	4,102821015	
A l'intérieur des groupes	551116,3931	10	55111,63931				
<b>Total</b>	<b>7538813,087</b>	<b>12</b>					

## Annexe B :

### ANALYSE DE VARIANCE **LOT2\_Ni**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	216413,5808	4	54103,3952	12,0494294	3,79605E-05	2,866081402
A l'intérieur des groupes	89802,41867	20	4490,120933			
<b>Total</b>	<b>306215,9995</b>	<b>24</b>				

### ANALYSE DE VARIANCE **LOT2\_Cu**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	2486113,476	4	621528,3689	11,6711764	2,09539E-05	2,776289289
A l'intérieur des groupes	1278078,602	24	53253,27507			
<b>Total</b>	<b>3764192,077</b>	<b>28</b>				

### ANALYSE DE VARIANCE **LOT2\_Cd**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	283,0963342	3	94,36544472	0,50734682	0,681459149	3,072466986
A l'intérieur des groupes	3905,955941	21	185,997902			
<b>Total</b>	<b>4189,052275</b>	<b>24</b>				

### ANALYSE DE VARIANCE **LOT2\_Pb**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	3645825,307	3	1215275,102	13,6733688	3,62581E-05	3,072466986
A l'intérieur des groupes	1866458,621	21	88878,98194			
<b>Total</b>	<b>5512283,928</b>	<b>24</b>				

### ANALYSE DE VARIANCE **LOT2\_Mn**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	1527763,278	3	509254,4259	14,2377981	2,74883E-05	3,072466986
A l'intérieur des groupes	751123,3755	21	35767,77979			
<b>Total</b>	<b>2278886,653</b>	<b>24</b>				

### ANALYSE DE VARIANCE **LOT2\_As**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	2941,019657	4	735,2549142	5,17756158	0,004005353	2,795538737
A l'intérieur des groupes	3266,182889	23	142,0079517			
<b>Total</b>	<b>6207,202546</b>	<b>27</b>				

### ANALYSE DE VARIANCE **LOT2\_Co**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	11832,26263	4	2958,065658	8,1891683	0,000441979	2,866081402
A l'intérieur des groupes	7224,337198	20	361,2168599			
<b>Total</b>	<b>19056,59983</b>	<b>24</b>				

### ANALYSE DE VARIANCE **LOT2\_V**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	2747,75776	2	1373,87888	4,88860177	0,027994635	3,885293835
A l'intérieur des groupes	3372,446218	12	281,0371848			
<b>Total</b>	<b>6120,203978</b>	<b>14</b>				

## Annexe C :

ANALYSE DE VARIANCE		LOT1_Ni					
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	109881,1835	2	54940,59174	13,9882512	0,00037278	3,682320344	
A l'intérieur des groupes	58914,36085	15	3927,624057				
<b>Total</b>	<b>168795,5443</b>	<b>17</b>					

ANALYSE DE VARIANCE		LOT1_Cu					
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	677565,1908	2	338782,5954	6,89308518	0,00693174	3,633723468	
A l'intérieur des groupes	786370,8894	16	49148,18058				
<b>Total</b>	<b>1463936,08</b>	<b>18</b>					

ANALYSE DE VARIANCE		LOT1_Cd					
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	2248,409208	2	1124,204604	10,3677279	0,00129502	3,633723468	
A l'intérieur des groupes	1734,929185	16	108,4330741				
<b>Total</b>	<b>3983,338393</b>	<b>18</b>					

ANALYSE DE VARIANCE		LOT1_Pb					
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	1919145,141	2	959572,5705	12,7783406	0,00048287	3,633723468	
A l'intérieur des groupes	1201498,815	16	75093,67591				
<b>Total</b>	<b>3120643,956</b>	<b>18</b>					

ANALYSE DE VARIANCE		LOT1_Mn					
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	127429,9973	2	63714,99865	1,35775606	0,28532915	3,633723468	
A l'intérieur des groupes	750827,0488	16	46926,69055				
<b>Total</b>	<b>878257,0461</b>	<b>18</b>					

ANALYSE DE VARIANCE		LOT1_As					
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	164,2215467	2	82,11077333	0,75402626	0,4864712	3,633723468	
A l'intérieur des groupes	1742,343006	16	108,8964379				
<b>Total</b>	<b>1906,564553</b>	<b>18</b>					

ANALYSE DE VARIANCE		LOT1_Co					
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Entre Groupes	639,6952484	1	639,6952484	1,40548476	0,25875296	4,747225347	
A l'intérieur des groupes	5461,704886	12	455,1420739				
<b>Total</b>	<b>6101,400135</b>	<b>13</b>					

## Annexe D :

prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
1	25	24,85240	A	2022-01-06	Hg	c1	133,069147
2	25	25,27860	B	2022-01-06	Hg	c1	147,887481
3	25	23,51240	C	2022-01-06	Hg	c1	142,137451
4	25	20,39420	D	2022-01-06	Hg	c1	144,348660
5	25	22,74620	M	2022-01-06	Hg	c1	148,799474
6	25	25,86480	A	2022-01-06	Hg	c1	161,450635
7	25	24,57860	B	2022-01-06	Hg	c1	141,387346
8	25	26,72040	C	2022-01-06	Hg	c1	156,230280
9	25	26,74080	D	2022-01-06	Hg	c1	141,964167
10	25	29,27960	M	2022-01-06	Hg	c1	142,291849
11	15	15,62820	A	2022-01-12	Hg	c1	153,970756
12	15	16,25380	B	2022-01-12	Hg	c1	159,752457
13	15	16,30160	C	2022-01-12	Hg	c1	170,463530
14	15	15,79940	D	2022-01-12	Hg	c1	165,313613
15	15	15,71620	M	2022-01-12	Hg	c1	159,951190
16	50	49,78420	A	2022-01-26	Hg	c1	131,467239
17	50	51,86120	B	2022-01-26	Hg	c1	130,830992
18	50	49,95960	C	2022-01-26	Hg	c1	142,336402
19	50	51,20180	D	2022-01-26	Hg	c1	134,176223
20	50	52,81820	M	2022-01-26	Hg	c1	138,601637
21	50	48,88265	A	2022-01-26	Hg	c1	144,676521
22	50	52,45920	B	2022-01-17	Hg	c1	166,078572
23	50	49,47620	C	2022-01-17	Hg	c1	183,332705
24	50	51,94400	D	2022-01-17	Hg	c1	176,122003
25	50	51,36560	M	2022-01-17	Hg	c1	178,094317
1	25	24,85240	A	2022-01-06	Hg	c2	130,746685
2	25	25,27860	B	2022-01-06	Hg	c2	143,720883
3	25	23,51240	C	2022-01-06	Hg	c2	137,166013
4	25	20,39420	D	2022-01-06	Hg	c2	144,886280
5	25	22,74620	M	2022-01-06	Hg	c2	147,790100
6	25	25,86480	A	2022-01-06	Hg	c2	164,483793
7	25	24,57860	B	2022-01-06	Hg	c2	138,214797
8	25	26,72040	C	2022-01-06	Hg	c2	153,733940
9	25	26,74080	D	2022-01-06	Hg	c2	139,343320
10	25	29,27960	M	2022-01-06	Hg	c2	140,916977
11	15	15,62820	A	2022-01-12	Hg	c2	164,042589
12	15	16,25380	B	2022-01-12	Hg	c2	171,396031
13	15	16,30160	C	2022-01-12	Hg	c2	185,601305
14	15	15,79940	D	2022-01-12	Hg	c2	176,823388
15	15	15,71620	M	2022-01-12	Hg	c2	174,181966
16	50	49,78420	A	2022-01-26	Hg	c2	142,695987
17	50	51,86120	B	2022-01-26	Hg	c2	139,162407
18	50	49,95960	C	2022-01-26	Hg	c2	155,322528
19	50	51,20180	D	2022-01-26	Hg	c2	149,006615
20	50	52,81820	M	2022-01-26	Hg	c2	156,270818



21	50	48,88265	A	2022-01-26	Hg	c2	156,547089
22	50	52,45920	B	2022-01-17	Hg	c2	160,519549
23	50	49,47620	C	2022-01-17	Hg	c2	178,033767
24	50	51,94400	D	2022-01-17	Hg	c2	177,542401
25	50	51,36560	M	2022-01-17	Hg	c2	177,216109
1	25	24,85240	A	2022-01-06	Hg	c3	135,248014
2	25	25,27860	B	2022-01-06	Hg	c3	144,892685
3	25	23,51240	C	2022-01-06	Hg	c3	136,084124
4	25	20,39420	D	2022-01-06	Hg	c3	146,136837
5	25	22,74620	M	2022-01-06	Hg	c3	147,389005
6	25	25,86480	A	2022-01-06	Hg	c3	166,923712
7	25	24,57860	B	2022-01-06	Hg	c3	141,972439
8	25	26,72040	C	2022-01-06	Hg	c3	155,607565
9	25	26,74080	D	2022-01-06	Hg	c3	141,084504
10	25	29,27960	M	2022-01-06	Hg	c3	141,557151
11	15	15,62820	A	2022-01-12	Hg	c3	152,069917
12	15	16,25380	B	2022-01-12	Hg	c3	157,344614
13	15	16,30160	C	2022-01-12	Hg	c3	170,427348
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
14	15	15,79940	D	2022-01-12	Hg	c3	160,790039
15	15	15,71620	M	2022-01-12	Hg	c3	158,429725
22	50	52,45920	B	2022-01-17	Hg	c3	164,052959
23	50	49,47620	C	2022-01-17	Hg	c3	179,906334
24	50	51,94400	D	2022-01-17	Hg	c3	174,952545
25	50	51,36560	M	2022-01-17	Hg	c3	177,218515
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Ni	c1	352,879721
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Ni	c1	384,151469
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Ni	c1	385,045603
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Ni	c1	371,134219
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Ni	c1	390,050216
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Ni	c1	392,703776
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Ni	c1	371,599805
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Ni	c1	390,245454
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Ni	c1	379,150944
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Ni	c1	350,347901
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Ni	c1	351,660246
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Ni	c1	358,663012
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Ni	c1	358,639788
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Ni	c1	342,170834
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Ni	c1	354,948767
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Ni	c1	377,219024
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Ni	c1	390,107534
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Ni	c1	385,231625
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Ni	c1	372,753158
21	50	48,88265	A	2022-01-13	Ni	c1	369,003893
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Ni	c1	346,239053
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Ni	c1	347,625253
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Ni	c1	355,923324

25	50	51,36560	M	2022-01-18	Ni	c1	347,568682
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Ni	c2	344,290401
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Ni	c2	378,657441
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Ni	c2	383,388487
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Ni	c2	374,965624
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Ni	c2	379,286114
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Ni	c2	397,967506
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Ni	c2	395,560371
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Ni	c2	383,998042
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Ni	c2	370,355130
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Ni	c2	346,632617
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Ni	c2	350,498524
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Ni	c2	359,956162
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Ni	c2	350,394533
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Ni	c2	337,156341
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Ni	c2	356,827982
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Ni	c2	392,192322
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Ni	c2	393,014219
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Ni	c2	394,333895
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Ni	c2	389,030741
21	50	48,88265	A	2022-01-13	Ni	c2	390,573924
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Ni	c2	349,188362
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Ni	c2	356,132044
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Ni	c2	370,989685
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Ni	c2	365,751604
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Ni	c3	334,573465
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Ni	c3	355,010387
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Ni	c3	355,020233
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Ni	c3	349,378282
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Ni	c3	352,708469
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Ni	c3	363,014807
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Ni	c3	342,684459
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Ni	c3	366,203929
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Ni	c3	348,563105
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Ni	c3	340,661435
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Ni	c3	343,556897
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Ni	c3	345,939999
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Ni	c3	348,866085
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Ni	c3	347,656165
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Ni	c3	330,727910
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Ni	c3	351,227933
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Ni	c3	380,807571
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Ni	c3	390,927622
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Ni	c3	392,241940
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Ni	c3	383,733187
21	50	48,88265	A	2022-01-13	Ni	c3	383,404741
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Ni	c3	353,333126

23	50	49,47620	C	2022-01-18	Ni	c3	363,514666
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Ni	c3	370,051753
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Ni	c3	370,089536
1	25	24,85240	A	2022-01-10	As	c1	81,208317
2	25	25,27860	B	2022-01-10	As	c1	88,936290
3	25	23,51240	C	2022-01-10	As	c1	90,006331
4	25	20,39420	D	2022-01-10	As	c1	86,961582
5	25	22,74620	M	2022-01-10	As	c1	88,780421
7	25	24,57860	B	2022-01-10	As	c1	88,307212
8	25	26,72040	C	2022-01-10	As	c1	94,115912
9	25	26,74080	D	2022-01-10	As	c1	93,611891
10	25	29,27960	M	2022-01-10	As	c1	90,612974
11	15	15,62820	A	2022-01-11	As	c1	84,110255
12	15	16,25380	B	2022-01-11	As	c1	87,497910
13	15	16,30160	C	2022-01-11	As	c1	83,406436
14	15	15,79940	D	2022-01-11	As	c1	81,040590
15	15	15,71620	M	2022-01-11	As	c1	82,649615
16	50	49,78420	A	2022-01-13	As	c1	83,228112
17	50	51,86120	B	2022-01-13	As	c1	96,863020
18	50	49,95960	C	2022-01-13	As	c1	94,569332
19	50	51,20180	D	2022-01-13	As	c1	92,781272
20	50	52,81820	M	2022-01-13	As	c1	89,554421
21	50	48,88265	A	2022-01-13	As	c1	88,000677
22	50	52,45920	B	2022-01-18	As	c1	84,786135
23	50	49,47620	C	2022-01-18	As	c1	85,459003
24	50	51,94400	D	2022-01-18	As	c1	83,143418
25	50	51,36560	M	2022-01-18	As	c1	83,661046
1	25	24,85240	A	2022-01-10	As	c2	80,946282
2	25	25,27860	B	2022-01-10	As	c2	88,387027
3	25	23,51240	C	2022-01-10	As	c2	91,303327
4	25	20,39420	D	2022-01-10	As	c2	87,836889
5	25	22,74620	M	2022-01-10	As	c2	87,232719
8	25	26,72040	C	2022-01-10	As	c2	93,306206
9	25	26,74080	D	2022-01-10	As	c2	92,780352
10	25	29,27960	M	2022-01-10	As	c2	90,529798
11	15	15,62820	A	2022-01-11	As	c2	84,070264
12	15	16,25380	B	2022-01-11	As	c2	90,397511
13	15	16,30160	C	2022-01-11	As	c2	84,613115
14	15	15,79940	D	2022-01-11	As	c2	80,948272
15	15	15,71620	M	2022-01-11	As	c2	82,161295
16	50	49,78420	A	2022-01-13	As	c2	81,389365
18	50	49,95960	C	2022-01-13	As	c2	93,784276
19	50	51,20180	D	2022-01-13	As	c2	95,053556
20	50	52,81820	M	2022-01-13	As	c2	96,827958
21	50	48,88265	A	2022-01-13	As	c2	90,118905
22	50	52,45920	B	2022-01-18	As	c2	84,515621
23	50	49,47620	C	2022-01-18	As	c2	84,959865
24	50	51,94400	D	2022-01-18	As	c2	84,454647

25	50	51,36560	M	2022-01-18	As	c2	85,982311
1	25	24,85240	A	2022-01-10	As	c3	81,912432
2	25	25,27860	B	2022-01-10	As	c3	86,884210
3	25	23,51240	C	2022-01-10	As	c3	88,546457
4	25	20,39420	D	2022-01-10	As	c3	87,172701
5	25	22,74620	M	2022-01-10	As	c3	85,728823
7	25	24,57860	B	2022-01-10	As	c3	86,319163
8	25	26,72040	C	2022-01-10	As	c3	90,363533
9	25	26,74080	D	2022-01-10	As	c3	87,673692
10	25	29,27960	M	2022-01-10	As	c3	86,049991
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
11	15	15,62820	A	2022-01-11	As	c3	84,385975
12	15	16,25380	B	2022-01-11	As	c3	88,101031
13	15	16,30160	C	2022-01-11	As	c3	82,011992
14	15	15,79940	D	2022-01-11	As	c3	80,141772
15	15	15,71620	M	2022-01-11	As	c3	81,138005
16	50	49,78420	A	2022-01-13	As	c3	81,726793
17	50	51,86120	B	2022-01-13	As	c3	98,321297
18	50	49,95960	C	2022-01-13	As	c3	94,279455
19	50	51,20180	D	2022-01-13	As	c3	94,074480
20	50	52,81820	M	2022-01-13	As	c3	91,151388
21	50	48,88265	A	2022-01-13	As	c3	91,636761
22	50	52,45920	B	2022-01-18	As	c3	86,643743
23	50	49,47620	C	2022-01-18	As	c3	87,456469
24	50	51,94400	D	2022-01-18	As	c3	85,326078
25	50	51,36560	M	2022-01-18	As	c3	88,678468
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Cd	c1	67,146430
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Cd	c1	74,233424
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Cd	c1	77,395466
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Cd	c1	72,060917
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Cd	c1	74,133286
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Cd	c1	64,792954
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Cd	c1	73,157362
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Cd	c1	78,533085
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Cd	c1	74,811397
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Cd	c1	74,926151
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Cd	c1	68,555953
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Cd	c1	73,355226
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Cd	c1	69,537749
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Cd	c1	70,823954
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Cd	c1	69,428812
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Cd	c1	76,469782
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Cd	c1	70,764199
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Cd	c1	78,385236
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Cd	c1	78,531747
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Cd	c1	77,808368
21	50	48,88265	A	2022-01-13	Cd	c1	75,907054
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Cd	c1	74,368831

23	50	49,47620	C	2022-01-18	Cd	c1	70,803011
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Cd	c1	72,274126
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Cd	c1	70,570509
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Cd	c2	67,924829
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Cd	c2	74,742438
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Cd	c2	78,671229
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Cd	c2	74,352540
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Cd	c2	74,676872
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Cd	c2	67,072205
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Cd	c2	78,074782
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Cd	c2	74,970029
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Cd	c2	74,769864
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Cd	c2	68,114564
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Cd	c2	74,917966
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Cd	c2	69,813164
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Cd	c2	70,246564
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Cd	c2	69,146343
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Cd	c2	76,088766
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Cd	c2	69,798939
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Cd	c2	80,915124
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Cd	c2	78,163731
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Cd	c2	79,194135
21	50	48,88265	A	2022-01-13	Cd	c2	78,079006
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Cd	c2	77,556760
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Cd	c2	70,589135
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Cd	c2	72,319614
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Cd	c2	71,668700
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Cd	c3	68,434862
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Cd	c3	73,596044
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Cd	c3	76,265371
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Cd	c3	73,710967
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Cd	c3	72,920224
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Cd	c3	65,159086
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Cd	c3	72,798362
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Cd	c3	76,117360
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Cd	c3	71,968130
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Cd	c3	72,025253
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Cd	c3	68,782267
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Cd	c3	74,109712
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Cd	c3	68,842184
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Cd	c3	70,026473
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Cd	c3	68,936142
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Cd	c3	75,893078
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Cd	c3	70,233324
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Cd	c3	80,377233
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Cd	c3	79,770512
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Cd	c3	79,895366

21	50	48,88265	A	2022-01-13	Cd	c3	79,080840
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Cd	c3	77,781646
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Cd	c3	72,299626
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Cd	c3	74,724702
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Cd	c3	72,782864
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Mn	c1	987,982750
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Mn	c1	1093,510340
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Mn	c1	1093,274449
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Mn	c1	1055,803920
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Mn	c1	1096,437178
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Mn	c1	1069,953940
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Mn	c1	1052,426247
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Mn	c1	1117,668485
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Mn	c1	1095,636159
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Mn	c1	978,313399
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Mn	c1	1020,880907
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Mn	c1	987,722026
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Mn	c1	995,512418
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Mn	c1	1018,030782
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Mn	c1	1023,202342
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Mn	c1	1047,019500
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Mn	c1	1063,217473
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Mn	c1	1047,570103
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Mn	c1	983,500363
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Mn	c1	993,866306
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Mn	c1	1075,940778
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Mn	c1	1074,874459
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Mn	c1	1054,911947
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Mn	c1	1053,601160
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Mn	c2	1031,364748
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Mn	c2	1130,276381
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Mn	c2	1124,959200
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Mn	c2	1077,005540
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Mn	c2	1091,364753
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Mn	c2	1067,936184
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Mn	c2	1101,262059
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Mn	c2	1176,820290
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Mn	c2	1068,795833
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Mn	c2	1191,679874
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Mn	c2	1145,352765
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Mn	c2	1058,865107
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Mn	c2	1029,594295
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Mn	c2	1054,945590
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Mn	c2	1145,202499
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Mn	c2	1127,459621
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Mn	c2	1089,959894
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Mn	c2	1060,633581
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Mn	c2	1055,083380

22	50	52,45920	B	2022-01-18	Mn	c2	1038,235157
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Mn	c2	1027,094733
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Mn	c2	1051,780133
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Mn	c2	1027,220125
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Mn	c3	1041,439474
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Mn	c3	1114,454233
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Mn	c3	1110,337229
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Mn	c3	1088,666461
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Mn	c3	1125,324641
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Mn	c3	1087,422147
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Mn	c3	1137,822594
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Mn	c3	1067,752184
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Mn	c3	1071,238997
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Mn	c3	1040,285736
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Mn	c3	1020,613347
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Mn	c3	1005,003657
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Mn	c3	1003,465114
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Mn	c3	1059,153217
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Mn	c3	1098,951279
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Mn	c3	1068,891770
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Mn	c3	1024,035173
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Mn	c3	1041,593893
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Mn	c3	1054,528174
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Mn	c3	1193,473098
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Mn	c3	1134,652595
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Mn	c3	1100,968571
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Cu	c1	1313,817739
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Cu	c1	1445,127249
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Cu	c1	1474,346621
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Cu	c1	1403,649703
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Cu	c1	1466,700001
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Cu	c1	1268,209249
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Cu	c1	1394,676015
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Cu	c1	1465,267042
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Cu	c1	1436,282016
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Cu	c1	1288,950598
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Cu	c1	1369,136842
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Cu	c1	1297,745770
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Cu	c1	1310,274142
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Cu	c1	1336,990046
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Cu	c1	1276,683626
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Cu	c1	1341,187873
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Cu	c1	1344,615648
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Cu	c1	1348,194394
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Cu	c1	1245,600211
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Cu	c1	1258,185900
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Cu	c1	1415,607196

23	50	49,47620	C	2022-01-18	Cu	c1	1480,056544
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Cu	c1	1388,742939
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Cu	c2	1367,671543
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Cu	c2	1480,322019
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Cu	c2	1491,777369
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Cu	c2	1415,763970
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Cu	c2	1285,752276
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Cu	c2	1415,549405
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Cu	c2	1435,683627
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Cu	c2	1529,734029
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Cu	c2	1400,846108
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Cu	c2	1579,377774
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Cu	c2	1394,804114
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Cu	c2	1401,585422
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Cu	c2	1340,815750
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Cu	c2	1351,215266
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Cu	c2	1462,332779
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Cu	c2	1472,462347
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Cu	c2	1407,580741
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Cu	c2	1389,775850
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Cu	c2	1374,047860
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Cu	c2	1377,639740
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Cu	c2	1392,292572
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Cu	c2	1391,065420
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Cu	c2	1356,998126
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Cu	c3	1354,427538
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Cu	c3	1443,804381
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Cu	c3	1459,458956
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Cu	c3	1423,887562
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Cu	c3	1326,580008
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Cu	c3	1426,429616
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Cu	c3	1511,016916
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Cu	c3	1416,098122
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Cu	c3	1420,137940
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Cu	c3	1339,976463
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Cu	c3	1345,572592
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Cu	c3	1307,859342
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Cu	c3	1407,751197
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Cu	c3	1521,092445
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Cu	c3	1555,117587
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Cu	c3	1567,985610
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Cu	c3	1463,493946
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Cu	c3	1463,171796
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Cu	c3	1386,993965
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Cu	c3	1576,752263
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Cu	c3	1480,231959
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Cu	c3	1430,294064



1	25	24,85240	A	2022-01-10	Pb	c1	1834,927111
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Pb	c1	2002,070958
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Pb	c1	2043,634756
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Pb	c1	1964,681592
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Pb	c1	2012,497550
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Pb	c1	1914,678816
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Pb	c1	1963,324267
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Pb	c1	2053,445952
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Pb	c1	2021,652581
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Pb	c1	2403,346778
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Pb	c1	1876,659423
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Pb	c1	1979,858278
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Pb	c1	1900,897240
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Pb	c1	1900,748129
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Pb	c1	1914,169515
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Pb	c1	1850,323598
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Pb	c1	1983,858180
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Pb	c1	1958,377796
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Pb	c1	1924,267741
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Pb	c1	1818,802418
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Pb	c1	1836,440038
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Pb	c1	2028,952532
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Pb	c1	2018,787277
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Pb	c1	1957,145162
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Pb	c1	1893,415741
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Pb	c2	1892,527246
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Pb	c2	2068,350718
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Pb	c2	2078,828257
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Pb	c2	1989,363263
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Pb	c2	2334,874953
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Pb	c2	1954,845219
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Pb	c2	1983,817236
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Pb	c2	2018,744902
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Pb	c2	2143,472501
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Pb	c2	2196,314049
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Pb	c2	2017,289644
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Pb	c2	2269,359740
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Pb	c2	1928,466874
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Pb	c2	1979,340400
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Pb	c2	1922,551301
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Pb	c2	1830,639899
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Pb	c2	2032,550286
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Pb	c2	2000,153092
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Pb	c2	1925,713524
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Pb	c2	1897,995696
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Pb	c2	1874,847630
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Pb	c2	1976,825808

23	50	49,47620	C	2022-01-18	Pb	c2	1943,829505
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Pb	c2	1921,775848
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Pb	c2	1903,151925
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Pb	c3	1896,770908
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Pb	c3	2013,768836
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Pb	c3	2026,805068
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Pb	c3	1985,771749
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Pb	c3	2224,161924
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Pb	c3	1989,249146
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Pb	c3	1989,207800
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Pb	c3	2305,715765
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Pb	c3	2453,075800
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Pb	c3	2091,766065
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Pb	c3	2133,711221
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Pb	c3	2031,984411
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Pb	c3	1934,293990
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Pb	c3	1932,720048
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Pb	c3	1849,277208
16	50	49,78420	A	2022-01-14	Pb	c3	1848,264121
17	50	51,86120	B	2022-01-14	Pb	c3	2050,137000
18	50	49,95960	C	2022-01-14	Pb	c3	2071,100077
19	50	51,20180	D	2022-01-14	Pb	c3	1984,867267
20	50	52,81820	M	2022-01-14	Pb	c3	1933,142836
21	50	48,88265	A	2022-01-14	Pb	c3	1937,671894
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Pb	c3	2019,744235
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Pb	c3	2279,325959
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Pb	c3	2064,337707
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Pb	c3	2002,041167
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Co	c1	99,953180
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Co	c1	105,751829
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Co	c1	109,689718
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Co	c1	105,677838
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Co	c1	106,614683
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Co	c1	105,442941
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Co	c1	113,740219
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Co	c1	110,235440
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Co	c1	105,336671
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Co	c1	98,796189
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Co	c1	103,361946
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Co	c1	98,548310
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Co	c1	98,410077
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Co	c1	99,476481
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Co	c1	100,209010
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Co	c1	111,690347
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Co	c1	110,662971
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Co	c1	111,154723
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Co	c1	106,078178
21	50	48,88265	A	2022-01-13	Co	c1	105,933252

22	50	52,45920	B	2022-01-18	Co	c1	98,868921
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Co	c1	97,099435
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Co	c1	97,630302
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Co	c1	96,099628
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Co	c2	97,417493
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Co	c2	104,897248
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Co	c2	109,924568
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Co	c2	106,439086
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Co	c2	104,276383
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Co	c2	110,602813
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Co	c2	107,068081
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Co	c2	102,940533
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Co	c2	96,817493
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Co	c2	101,993137
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Co	c2	97,107812
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Co	c2	95,567100
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Co	c2	95,687262
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Co	c2	99,074271
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Co	c2	114,011346
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Co	c2	109,918120
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Co	c2	112,875555
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Co	c2	108,861528
21	50	48,88265	A	2022-01-13	Co	c2	110,479193
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Co	c2	97,679265
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Co	c2	98,173428
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Co	c2	99,652200
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Co	c2	99,193729
1	25	24,85240	A	2022-01-10	Co	c3	95,475761
2	25	25,27860	B	2022-01-10	Co	c3	99,907431
3	25	23,51240	C	2022-01-10	Co	c3	103,016506
4	25	20,39420	D	2022-01-10	Co	c3	101,243050
5	25	22,74620	M	2022-01-10	Co	c3	98,446765
6	25	25,86480	A	2022-01-10	Co	c3	111,151187
7	25	24,57860	B	2022-01-10	Co	c3	98,365407
8	25	26,72040	C	2022-01-10	Co	c3	104,238766
9	25	26,74080	D	2022-01-10	Co	c3	99,483342
10	25	29,27960	M	2022-01-10	Co	c3	95,829229
11	15	15,62820	A	2022-01-11	Co	c3	96,674832
12	15	16,25380	B	2022-01-11	Co	c3	101,027933
13	15	16,30160	C	2022-01-11	Co	c3	95,957133
14	15	15,79940	D	2022-01-11	Co	c3	95,755824
15	15	15,71620	M	2022-01-11	Co	c3	95,812374
16	50	49,78420	A	2022-01-13	Co	c3	98,008464
17	50	51,86120	B	2022-01-13	Co	c3	112,339671
18	50	49,95960	C	2022-01-13	Co	c3	111,194504
19	50	51,20180	D	2022-01-13	Co	c3	112,706462
20	50	52,81820	M	2022-01-13	Co	c3	108,751778

21	50	48,88265	A	2022-01-13	Co	c3	110,364157
22	50	52,45920	B	2022-01-18	Co	c3	102,369351
23	50	49,47620	C	2022-01-18	Co	c3	103,809228
24	50	51,94400	D	2022-01-18	Co	c3	103,191437
25	50	51,36560	M	2022-01-18	Co	c3	103,762549
1	25	24,85240	A	2022-01-10	V	c1	116,133982
2	25	25,27860	B	2022-01-10	V	c1	127,719143
4	25	20,39420	D	2022-01-10	V	c1	124,014894
6	25	25,86480	A	2022-01-10	V	c1	127,089061
7	25	24,57860	B	2022-01-10	V	c1	123,599292
9	25	26,74080	D	2022-01-10	V	c1	129,188372
11	15	15,62820	A	2022-01-11	V	c1	122,685834
12	15	16,25380	B	2022-01-11	V	c1	108,764538
13	15	16,30160	C	2022-01-11	V	c1	119,371412
14	15	15,79940	D	2022-01-11	V	c1	126,316798
15	15	15,71620	M	2022-01-11	V	c1	117,223251
16	50	49,78420	A	2022-01-13	V	c1	129,690925
17	50	51,86120	B	2022-01-13	V	c1	121,681932
18	50	49,95960	C	2022-01-13	V	c1	129,239497
20	50	52,81820	M	2022-01-13	V	c1	127,448497
21	50	48,88265	A	2022-01-13	V	c1	128,510983
22	50	52,45920	B	2022-01-18	V	c1	108,947055
23	50	49,47620	C	2022-01-18	V	c1	116,473951
24	50	51,94400	D	2022-01-18	V	c1	119,793341
25	50	51,36560	M	2022-01-18	V	c1	118,670868
1	25	24,85240	A	2022-01-10	V	c2	113,415118
2	25	25,27860	B	2022-01-10	V	c2	125,015816
4	25	20,39420	D	2022-01-10	V	c2	124,484999
5	25	22,74620	M	2022-01-10	V	c2	128,649888
6	25	25,86480	A	2022-01-10	V	c2	128,422556
8	25	26,72040	C	2022-01-10	V	c2	129,324288
9	25	26,74080	D	2022-01-10	V	c2	126,551080
10	25	29,27960	M	2022-01-10	V	c2	126,489662
11	15	15,62820	A	2022-01-11	V	c2	121,159303
prélèv.	masse cible	masse	pos.	date	composant	répétition	C (ng/mg)
12	15	16,25380	B	2022-01-11	V	c2	108,377961
13	15	16,30160	C	2022-01-11	V	c2	117,954617
14	15	15,79940	D	2022-01-11	V	c2	124,125875
15	15	15,71620	M	2022-01-11	V	c2	113,625261
16	50	49,78420	A	2022-01-13	V	c2	128,904046
17	50	51,86120	B	2022-01-13	V	c2	125,944723
18	50	49,95960	C	2022-01-13	V	c2	129,283473
22	50	52,45920	B	2022-01-18	V	c2	108,101348
23	50	49,47620	C	2022-01-18	V	c2	116,903227
24	50	51,94400	D	2022-01-18	V	c2	122,125494
25	50	51,36560	M	2022-01-18	V	c2	121,644802
1	25	24,85240	A	2022-01-10	V	c3	111,616606
2	25	25,27860	B	2022-01-10	V	c3	120,289148

3	25	23,51240	C	2022-01-10	V	c3	122,951773
4	25	20,39420	D	2022-01-10	V	c3	118,916678
5	25	22,74620	M	2022-01-10	V	c3	122,665572
6	25	25,86480	A	2022-01-10	V	c3	119,381425
7	25	24,57860	B	2022-01-10	V	c3	115,814482
8	25	26,72040	C	2022-01-10	V	c3	122,468398
9	25	26,74080	D	2022-01-10	V	c3	118,122034
10	25	29,27960	M	2022-01-10	V	c3	119,227349
11	15	15,62820	A	2022-01-11	V	c3	121,330771
12	15	16,25380	B	2022-01-11	V	c3	107,995947
13	15	16,30160	C	2022-01-11	V	c3	115,855638
14	15	15,79940	D	2022-01-11	V	c3	123,193630
15	15	15,71620	M	2022-01-11	V	c3	112,552254
16	50	49,78420	A	2022-01-13	V	c3	128,056438
17	50	51,86120	B	2022-01-13	V	c3	123,904162
18	50	49,95960	C	2022-01-13	V	c3	129,888946
22	50	52,45920	B	2022-01-18	V	c3	113,602648
23	50	49,47620	C	2022-01-18	V	c3	124,324305
24	50	51,94400	D	2022-01-18	V	c3	127,658055
25	50	51,36560	M	2022-01-18	V	c3	128,982086

## Annexe E :

As  
Linear mixed model fit by REML [lmerMod]  
Formula: value ~ (1 | position) + (1 | date)  
Data: data

REML criterion at convergence: 368.5

Scaled residuals:  
Min 1Q Median 3Q Max  
-2.2247 -0.6352 -0.1361 0.7118 1.8643

Random effects:  
Groups Name Variance Std.Dev.  
position (Intercept) 6.576 2.564  
date (Intercept) 14.484 3.806  
Residual 8.620 2.936  
Number of obs: 70, groups: position, 5;  
date, 4

Fixed effects:  
Estimate Std. Error t value  
(Intercept) 87.083 2.252 38.67

Cd  
Linear mixed model fit by REML [lmerMod]  
Formula: value ~ (1 | position) + (1 | date)  
Data: data

REML criterion at convergence: 380.5

Scaled residuals:  
Min 1Q Median 3Q Max  
-2.6923 -0.5468 0.1566 0.5706 1.7186

Random effects:  
Groups Name Variance Std.Dev.  
position (Intercept) 2.763 1.662  
date (Intercept) 8.296 2.880  
Residual 8.147 2.854  
Number of obs: 74, groups: position, 5;  
date, 4

Fixed effects:  
Estimate Std. Error t value  
(Intercept) 73.337 1.658 44.24

Cu  
 Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']  
 Formula: value ~ (1 | position) + (1 | date)  
 Data: data

REML criterion at convergence: 770.2

Scaled residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-2.13155	-0.61631	-0.07733	0.56775	2.39408

Random effects:

Groups Name	Variance	Std.Dev.
position (Intercept)	1289.1	35.90
date (Intercept)	184.7	13.59
Residual	4830.0	69.50

Number of obs: 68, groups: position, 5; date, 4

Fixed effects:

	Estimate	Std. Error	t value
(Intercept)	1403.34	19.45	72.16

Mn  
Ni

Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']  
 Formula: value ~ (1 | position) + (1 | date)  
 Data: data

REML criterion at convergence: 600.5

Scaled residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-2.1569	-0.5215	0.1635	0.6936	2.3741

Random effects:

Groups Name	Variance	Std.Dev.
position (Intercept)	17.29	4.158
date (Intercept)	194.15	13.934
Residual	195.75	13.991

Number of obs: 73, groups: position, 5; date, 4

Fixed effects:

	Estimate	Std. Error	t value
(Intercept)	363.969	7.412	49.11

Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']  
 Formula: value ~ (1 | position) + (1 | date)  
 Data: data

REML criterion at convergence: 718.9

Scaled residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-1.8828	-0.6004	-0.1022	0.4996	2.9564

Random effects:

Groups Name	Variance	Std.Dev.
position (Intercept)	299.5	17.31
date (Intercept)	255.5	15.98
Residual	1906.5	43.66

Number of obs: 69, groups: position, 5; date, 4

Fixed effects:

	Estimate	Std. Error	t value
(Intercept)	1066.49	12.36	86.28

Pb

Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']  
 Formula: value ~ (1 | position) + (1 | date)  
 Data: data

REML criterion at convergence: 926.3

Scaled residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-1.4114	-0.5873	-0.2786	0.2355	3.4274

Random effects:

Groups Name	Variance	Std.Dev.
position (Intercept)	1412	37.58
date (Intercept)	2336	48.33
Residual	13552	116.41

Number of obs: 75, groups: position, 5; date, 4

Fixed effects:

	Estimate	Std. Error	t value
(Intercept)	1992.42	32.62	61.08

