

FICHE 7 : INVESTIGATION SUR LA MISE EN PLACE DE CHAINES
NATIONALES D'ETALONNAGE POUR LES POLLUANTS CONCERNES
PAR LA DIRECTIVE 96/62/CE

Sommaire

- 1. Objectif**

- 2. Présentation du BNM/ LNE**
 - 2.1. Le rôle du BNM /LNE**
 - 2.2. Méthodes développées par le BNM/LNE**

- 3. Bibliographie sur les méthodes**
 - 3.1. Les matériaux de référence**
 - 3.2. Le prélèvement**
 - 3.3. L'extraction et l'analyse**

1. Objectif

L'objectif est d'étudier la mise en place d'étalons de référence nationaux pour les polluants concernés par la directive 96/62/CE.

Les polluants concernés sont l'arsenic, cadmium, nickel, les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et les 31 précurseurs de l'ozone.

Il sera présenté :

- Le BNM/LNE et son rôle au niveau international
- Une bibliographie des méthodes existantes sur les prélèvements et analyses
- Et enfin le lien entre le BNM/LNE, les chaînes de raccordement et ces nouveaux polluants.

2. Présentation du BNM LNE

Il est nécessaire d'assurer la traçabilité de chaque mesure.

La traçabilité est définie comme la propriété d'un résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées (nationales ou internationales).

De ce fait, il apparaît nécessaire qu'une chaîne de raccordement soit créée pour ces différents composés afin d'uniformiser tous les résultats et donc d'assurer la traçabilité de la mesure.

Actuellement, le BNM-LNE est en charge de développer la métrologie chimique au niveau de la France.

2.1. LE ROLE DU BNM-LNE

Le Laboratoire National d'Essais (LNE) est l'un des cinq Laboratoires Nationaux de Métrologie (LNM) regroupés au sein du Bureau National de Métrologie (BNM). L'un des objectifs fondamentaux d'un LNM, dans le domaine de la métrologie chimique, est le développement de méthodes de référence primaires, en vue d'établir la traçabilité des analyses de terrain aux unités du Système International (S.I.). Le développement et le maintien des références primaires pour la métrologie chimique (grandeur : quantité de matière, unité : la mole) ont été confiés au LNE. Une méthode de référence primaire est une méthode ayant les plus hautes qualités métrologiques, dont la mise en œuvre peut être entièrement décrite et comprise, et pour laquelle un budget complet d'incertitudes peut être décrit en termes d'unités S.I. (définition du Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM)). Les différentes méthodes primaires sont la calorimétrie différentielle, la coulométrie, la titrimétrie, la gravimétrie et la dilution isotopique. Ces méthodes sont généralement complexes et difficilement applicables pour des analyses de routine. Leur validation est réalisée au cours de comparaisons interlaboratoires entre LNM.

Le 14 octobre 1999, un arrangement de reconnaissance mutuelle (MRA) a été signé entre les Directeurs des Laboratoires Nationaux de Métrologie des Etats membres de la convention du mètre et a pour objectifs :

- D'établir le degré d'équivalence des étalons nationaux de mesures conservés par les LNM ;
- De pourvoir à la reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par les LNM ;

- De fournir ainsi aux gouvernements et autres parties un fondement technique solide à d'autres accords plus étendus liés au commerce international, au négoce et aux activités de réglementation.

Pour la reconnaissance mutuelle, le BNM-LNE participe aux comparaisons clés du BIPM. Les CMC (Calibration and Measurements Capabilities) représentent les possibilités d'étalonnage et de mesure des LNM ; elles ont été définies et sont en cours de validation.

Dans le cadre de son programme, le BNM supporte les études fondamentales visant à développer les méthodes de référence primaires.

2.2. METHODES DEVELOPPEES PAR LE BNM-LNE

Depuis plus de dix ans, le BNM-LNE a développé la titrimétrie haute exactitude et la dilution isotopique par ICP/MS. Afin de répondre aux besoins des entreprises et de la société, et de participer aux nouvelles campagnes du CCQM, le laboratoire est en train de développer la dilution isotopique par GC/MS.

Les exigences requises par une méthode de référence primaire nécessitent une approche métrologique tant au niveau expérimental que conceptuel.

➤ La titrimétrie haute exactitude

Cette méthode est appliquée à la détermination de la concentration de solutions monoélémentaires concentrées utilisées pour l'étalonnage d'instruments d'analyses chimiques.

Le BNM-LNE a réalisé une étude sur les solutions étalons monoélémentaires commerciales sur les dix dernières années et a, par la suite, été pilote avec l'EMPA (Suisse) d'une comparaison clé CCQM K8 sur les solutions monoélémentaires concentrées.

➤ La dilution isotopique par ICP/MS

La dilution isotopique par ICP/MS est basée sur la détermination du nombre total d'atomes d'un élément par ajout d'une quantité connue de ce même élément mais de composition isotopique modifiée artificiellement à l'échantillon.

Cette méthode est appliquée à l'analyse d'éléments traces dans des matrices simples ou complexes.

Le BNM-LNE a participé à de nombreuses campagnes du BIPM dont deux comparaisons clés CCQM K2 et K13 et à des certifications de matériaux de référence IRMM-BCR.

En 2001, ce laboratoire sera équipé de deux nouveaux ICP/MS, un secteur magnétique SMSC et un quadripôle avec cellule de collision. Ces nouveaux équipements vont permettre d'une part de diminuer les niveaux d'incertitudes et d'autre part de valider cette méthode à des éléments jusqu'à présent impossible à analyser en raison d'interférences isobariques.

➤ La dilution isotopique par GC/MS

La dilution isotopique par GC/MS est basée sur la détermination du nombre de mole d'un composé organique par ajout d'une quantité connue de cette molécule mais marquée (remplacement de certains atomes par des isotopes stables comme : ^{13}C , ^2H , ^{15}N , ^{18}O , ^{34}S) à l'échantillon.

Cette méthode est applicable à la détermination de la pureté des composés organiques, à l'analyse de solutions étalons et de composés organiques dans des matrices simples ou complexes.

La dilution isotopique par GC/MS est en cours de développement, le protocole sera validé durant l'année 2001 par une participation à une campagne CCQM.

3. Bibliographie sur les méthodes

Cette bibliographie avait pour but de rechercher les différents matériaux de référence et les éventuelles intercomparaisons sur ces nouveaux polluants.

Aucun matériau de référence sur filtre de prélèvement n'a été recensé ainsi que très peu d'intercomparaison.

Il a donc été décidé d'effectuer une bibliographie sur les différentes méthodes de prélèvement et d'analyse ce qui nous permettra par la suite de mettre en place la chaîne de raccordement.

La détermination des métaux (Plomb, Nickel, Cadmium, Arsenic) et des HAP (spécialement le Benzo(a)pyrène B(a)p) dans l'air ambiant) s'effectue en deux étapes :

- **le prélèvement**
- **L'extraction et l'analyse.**

3.1. Les références

Une recherche des matériaux de référence a été effectuée sur la base de données POMAR entre autres.

Les matériaux de références répertoriés étaient sous forme solide ou liquide mais aucun sur filtre.

Environ 10 laboratoires dans le monde fournissent ce type de matériaux de référence sous forme solide ou liquide (NIST, Institute of reference materials and measurements in Belgium, NIES (Japon)).

Pour la mise en place des chaînes d'étalonnage sur ces polluants, il est important d'avoir des matériaux de référence sur filtre car le principal problème de ce type d'analyse est l'extraction.

3.2. Le prélèvement

Le choix du système de prélèvement (Débit de prélèvement, filtre) est très important et est surtout étroitement lié à l'analyse.

Suivant le type d'analyse qui sera effectuée, il faudra choisir le débit de prélèvement et le média filtrant.

La norme 12341 décrit différents types de prélèvement normalisés et surtout la méthode permettant de déterminer l'équivalence aux méthodes de références.

Les systèmes normalisés sont :

- Système à faible volume d'échantillonnage avec une tête de prélèvement PM 10 (LVS-MP10)
Débit : 2,3 m³/h

- Système à gros volume d'échantillonnage avec une tête PM 10 (HVS-MP10)
Débit : 68 m³/h

- Système à très gros volume d'échantillonnage avec une tête PM10 (WRAC-MP10)

Système à deux étages

Débit : 77,9 m³/h (étage MP10)

La durée de prélèvement recommandée est de 24 heures.

Toutefois, des concentrations plus faibles peuvent nécessiter des temps de prélèvement plus longs, et des concentrations plus élevées peuvent par contre les raccourcir.

3.2.1. Les différents systèmes de prélèvement

Pour les métaux, les systèmes de prélèvement utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les particules.

Les tailles de prélèvement normalisées sont soit les particules en suspension totales (TSP), soit les PM10 (présentant un diamètre de coupure à 10 µm).

Depuis peu, il existe aussi les PM 2,5 c'est à dire les systèmes de prélèvement possédant un diamètre de coupure à 2,5 µm.

Les différents systèmes recensés sont :

➤ **Typique high volume sampler décrit dans la méthode US EPA IO 2.1**

Débit : 68 m³/h

Utilisé par : Finlande, Norvège

➤ **Digitel DHA 80 (décrit dans la méthode VDI-2463 part 11)**

Avantage : Changement automatique des filtres toutes les 24h00

Débit : 30 m³/h

Diamètre du filtre : 150 mm

En accord avec la norme 12341

Utilisé par : Australie, France, Allemagne

➤ **LIS/P Aerosol sampler (décrit dans la méthode VDI-2463)**

MVS : Medium Volum Sampler

Débit : 15 m³/h

Diamètre du filtre : 120 mm

Utilisé par l'Allemagne

➤ **KleinfILTERGERAT-LVS (VDI 2463)**

Débit : 2,6 m³/h pour les TSP ou 2,3 m³/h pour les PM10

Diamètre du filtre : 50mm

Utilisé par l'Allemagne

➤ **Sierra andersen dichotomous sampler (méthode US – EPA IO 2.2)**

Les particules sont collectées à travers une tête PM10 et séparées.

D'un côté les fines particules : inférieures à 2,5 µm et de l'autre coté les plus grosses particules comprises entre 2,5 µm et 10 µm.

Débit : 1 m³/h

Diamètre du filtre : 37mm avec 2 µ de pores.

Utilisé par : Espagne, Norvège

➤ **Partisol model 2000 R&P pour PM 10 ou model 2025 pour les pM 2,5**

Débit : 1 m³/h

Diamètre : 47 mm

Les informations de température et de pression ambiantes sont données.

Avantage : Pour les HAP, une cartouche de PUF peut être ajoutée pour le prélèvement des HAP en phase gazeuse.

Cette méthode a été testée dans le cadre de la norme 12341

Utilisé par : Espagne, France

➤ **NILU Two filter pack sampler**

Système à très faible débit : 0,6 m³/h

Constitué de deux étages : PM 10 et PM 2,5

Diamètre : 47 mm

Utilisé par l'Angleterre

➤ **M type sampler**

Système mesurant les particules totales en suspension (TSP)

Diamètre : 37 mm

Débit : 0,3 m³/h et 0,9 m³/h

Utilisé par l'Angleterre

➤ **Harwell type sampler**

Système pouvant être utilisé avec une tête PM10 ou TSP

Diamètre : 47 mm

Débit : 0,3 m³/h

Utilisé par l'Angleterre

En ce qui concerne les HAP, les systèmes HVS (15 à 30 m³/h) ou LVS (2 à 3 m³/h) sont conseillés dans le projet de norme sur la mesure des HAP en air ambiant.

Un prélèvement de 24h00 est préconisé.

Toutefois, de nombreuses études montrent que lorsque le système HVS est utilisé des pertes de HAP sont constatées.

Certaines études préconisent donc de disposer deux filtres l'un à la suite de l'autre.

Les HAP étant à la fois sous forme gazeuse et sous forme particulaire un prélèvement sur filtre peut être suivi d'un prélèvement de la partie gazeuse sur des mousses.

Il existe différents types de mousse ; les plus connues étant les mousses PUF et XAD 2.

Ces mousses ont montré une grande efficacité spécialement pour le B(a)p.

La mousse XAD 2 est plus efficace par contre les cartouches PUF sont plus simples à manipuler.

Ces méthodes sont décrites dans la méthode EPA TO 13 A.

Si le prélèvement est effectué avec un système HVS, certains HAP sous forme particulaire traversent le filtre et se retrouvent au niveau de la mousse.

Par conséquent, si un prélèvement HVS est effectué, il est difficile de déterminer la phase particulaire et gazeuse.

3.2.2. Les médias filtrants

Le choix du filtre est très important, il dépend à la fois du système de prélèvement et de l'analyse qui va être effectuée par la suite.

Les caractéristiques des médias filtrants sont :

- L'efficacité de l'échantillonnage des particules
L'efficacité doit être supérieure à 99% des poussières totales.
- La résistance mécanique
Le filtre doit être suffisamment résistant pour minimiser les fuites
- La stabilité chimique
Le filtre ne doit pas réagir avec les particules et les composés chimiques échantillonnés.
- La stabilité à la température
Le filtre doit être stable aux différentes températures.
- La concentration du blanc
Le blanc doit comporter les composés à analyser dans des concentrations inférieures à la limite de détection.
- Le coût

Différents types de médias filtrants et les méthodes d'analyse appropriées :

Filter type	Filter size	Compatible analysis Methods
Ringed teflon membrane Gelman scientific	25mm 37mm 47mm	OA, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
Backed teflon membrane Gelman scientific Zefluor	47mm	XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
Nylon membrane Gelman scientific Ann Arbor, MI	47mm	IC, AC
Silver membrane Gelman scientific	25 mm 37 mm	XRD
Cellulose esters membrane Millipore	37 mm 47 mm	OM, TEM, SEM, XRD, Biomedical applications
Polyvinyl chloride membrane Millipore	47 mm	XRD
Polycarbonate membrane Nuclepore	47 mm	OA, OM, SEM, XRF, PIXE
Pure quartz-fiber Pallflex	25 mm 37 mm 47 mm	ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
Mixed quartz-fiber Whatman	20,3 * 25,4 cm	XRF, PIXE, AA, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
Teflon coated glass fiber Pallflex	37 mm 47 mm	XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
Glass fiber Gelman scientific	20,3*25,4 cm	OA, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, IC, AC
Cellulose-fiber Whatman	25 mm 37 mm 47 mm	XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC

Source : Bignon et AL

Aérosol et santé : dépôt et élimination des particules inhalées in Pollution Atmosphérique

AAS : Atomic Absorption Spectrophotometry

AC : Automated Colorimetry

IC : Ion chromatography

ICP/AES : Inductively-Coupled Plasma with atomic Emission Spectrophotometry

ICP/MS : Inductively-Coupled Plasma with Mass Spectrophotometry

INAA : Instrumental Neutron Activation Analysis

OA : Optical Transmission or light transmission
 OM : Optical microscopy
 PIXE : Proton Induced X Ray Emissions
 SEM : Scanning Electron Microscopy
 XRD : x ray diffraction
 XRF : X ray Fluorescence

3.3. L'extraction et l'analyse

3.3.1. Cas des métaux

Si l'analyse est faite par AAS ou AFS, ICP-OES, ICP-MS il est nécessaire d'effectuer un traitement du filtre (Digestion).

Par contre, dans le cas d'une XRF et PIXE la digestion n'est pas nécessaire car le filtre est directement analysé.

L'extraction peut être effectuée de différentes manières et demande un soin particulier.

Elle peut être effectuée en vase clos ou non. La méthode conseillée par le projet de norme est en vase clos et une digestion avec micro-onde.

Les différentes méthodes que l'on peut utiliser pour les métaux sont donc :

Element	Méthode analytique
Arsenic	Col, AA, XRF, NA, ASV, MS, PIXE
Cadmium	Col, AA, XRF, NA, ASV, MS, ES
Nickel	AA, XRF, NA, MS, ES, PIXE
Plomb	Col, AA, XRF, ESCA, ASV, MS, ES, PIXE

XRF : X ray fluorescence analysis

PIXE : Particle induced X ray emission

Col : Colorimetry

AA : Atomic Absorption Spectrometry

NA : Neutron Activation analysis

ASV : Anodic stripping voltammetry

MS : Mass spectrometry

ES : Emission Spectrometry

ESCA : Electron spectroscopy for chemical analysis

Parmi ces méthodes, celles qui sont référencées sont :

- **Atomic Absorption Spectrometry (AAS) Graphite furnace- AAS ou Hydride Generation- AAS:** EPA, ISO 98 55, ISO/CD 13812, NEN 2048, SFS 5008, VDI 2267
La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode standard dans les laboratoires d'analyse de métaux.
Les éléments à analyser sont extraits de la solution puis vaporisés.
L'échantillon peut être atomisé par une flamme ou un four en graphite (GF-AAS) mais l'échantillon peut être aussi volatilisé à partir d'une solution, après réduction en hydrure (HG-AAS).
Une fois l'échantillon atomisé, un rayonnement lumineux polychromatique passe à travers l'échantillon qui est alors à l'état d'atomes dispersés, une partie du rayonnement correspondant à des longueurs d'ondes bien définies sera absorbée. Les raies spectrales qui ne sont pas absorbées ne seront donc pas atténuées.
A l'aide d'un monochromateur, on analysera exclusivement la région des raies de résonance.
L'extinction de la raie de résonance sera enregistrée par un détecteur et finalement transcrite sous forme d'un spectre inverse.
L'intensité de l'absorption de résonance dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière N, selon la loi de Beer-Lambert.

L'avantage de la GF-AAS (Absorption Atomique sans flamme mais avec un four graphite) réside dans le fait que les interférents peuvent être éliminés lors de la montée en température du four.

Dans le projet pour l'analyse de ces métaux, un programme de montée en température du four est proposé.
- **Inductively Coupled Plasma (ICP) dont ICP- OES ou ICP-MS**
VDI 2267
La deuxième méthode présentée dans le projet de norme est l'ICP MS.
La solution à analyser est prélevée à l'aide d'une pompe puis pulvérisée en fines gouttelettes par un nébuliseur.
Après décantation dans une chambre de nébulisation, l'aérosol est entraîné dans une torche à plasma d'argon ICP.
Les molécules chimiques sont cassées puis les atomes ionisés sous l'effet de la haute température du plasma.
Les ions formés sont alors pompés à travers une interface vers le spectromètre de masse.
Le spectromètre de type quadripolaire est constitué de quatre barreaux circulaires auxquels sont appliqués une combinaison de potentiels radiofréquence et courant continu.
La sélection d'un ion en sortie du spectromètre se fait en fonction de son rapport Masse/charge.
- **X ray fluorescence** : NF X 43-027 , VDI 2267

Elle n'est pas mentionnée dans le projet de norme.

3.6.3. Cas des HAP

Avant l'extraction, un point important dans l'analyse est le transport et la conservation de l'échantillon.

Les pertes sont causées par des temps de prélèvement trop longs, des interactions avec des polluants atmosphériques, des phénomènes purement mécaniques tels que l'impaction des particules sur le filtre, par revolatation des composés prélevés mais les pertes les plus importantes se produiraient lors du transport et du stockage des filtres.

Des pertes de l'ordre de 20 à 50% ont été constatées après 15 jours de stockage. Etant donné la réactivité photochimique des HAP, tout filtre chargé doit être stocké à l'abri de la lumière afin d'éviter au maximum des dégradations photochimiques. Il apparaît préférable de stocker les filtres en chambre froide afin d'éviter la revolatation.

L'extraction des HAP est très importante.

Différentes méthodes d'extraction sont utilisées : soxhlet, ultra-sons, thermodésorption, extraction fluides supercritique (SFE), l'extraction par un solvant chaud sous pression (PSE) et extraction assistée par micro-onde (MAE). Les trois dernières sont des méthodes relativement nouvelles.

Ces techniques relativement récentes (10 ans) offrent des efficacités d'extraction comparables à celles obtenues par les extractions traditionnelles.

Elles ont l'avantage de réduire considérablement le volume de solvant organique nécessaire ainsi que la durée.

En revanche en termes de performances, il apparaît que ces techniques revêtent une certaine complémentarité.

La SFE offre une sélectivité d'extraction, la PSE et la PMAE (extraction par micro-onde sous pression) assurent des extractions rapides et de mises au point assez simple.

Par soxhlet, suivant les solvants utilisés et la composition du mélange polaire et non polaire l'extraction de certains HAP peut être favorisée.

Il apparaît par exemple que l'ajout de dichlorométhane au cyclohexane favorise l'extraction du B(a)p.

L'étape d'extraction reste le point critique dans une analyse quantitative, car qu'elle que soit la technique d'extraction utilisée le rendement n'atteint pas 100%.

Les techniques d'analyses présentées dans le projet de norme sur la mesure des HAP dans l'air ambiant sont la GC/MS et l'HPLC UV.

La technique de l'HPLC /UV est très utilisée pour les HAP.

En effet, le système des électrons π des HAP conduit à une forte absorption des rayonnements ultra-violet et visible, d'où une absorption caractéristique et l'obtention de spectre de fluorescence.

Le projet de norme sur les HAP fait d'ailleurs plutôt mention de l'HPLC/UV.

Des comparaisons interlaboratoires ont eu lieu entre l'HPLC/UV et la GC/MS.

Un prélèvement de particules diesels avait été effectué sur filtre téflon et résine de type XAD 2.

Le prélèvement était réalisé à l'aide d'un système HVS.

Avant exposition, les filtres sont conditionnés à 45 \pm 1% et à une température de 23,5°C \pm 1 durant 24h00.

L'extraction est effectuée au sein du laboratoire de référence, et les solutions sous forme liquide sont envoyées aux différents laboratoires.

Les résultats n'ont pas été très convaincants et difficilement exploitables.

Des différences significatives avaient été obtenues qui ne provenaient pas de la méthode d'analyse mais plutôt de la méthode de préparation de l'échantillon.

La recherche bibliographique avait été ciblée sur les intercomparaisons métaux et HAP mais très peu d'articles ont été publiés.

4. Applications des méthodes validées au BNM LNE à la qualité de l'air

➤ Cas du Cadmium, Nickel, Plomb :

En ce qui concerne ces éléments, la méthode de référence qui va être utilisée est la dilution isotopique par ICP/MS.

Pour cette méthode, le principal problème réside dans l'effet matrice.

Une matrice est générée par les constituants principaux d'un échantillon.

Dans notre cas, la matrice de l'échantillon est donc le filtre et par voie de conséquence la solution d'attaque.

La solution d'attaque est donc la matrice de l'échantillon et elle est synthétique.

Afin d'être le plus proche des méthodes validées, on utilisera le CCQM K2 qui est une intercomparaison de ces éléments sur une matrice synthétique.

La méthode de référence est donc validée.

➤ Cas des HAP :

En ce qui concerne les HAP, l'intercomparaison EMEP a eu lieu cette année.

Les résultats ne sont pas sortis et sont en cours de traitement.

Les matériaux de référence seront donc validés par le biais de ces intercomparaisons, mais il reste un travail important avant de mettre en place les chaînes de raccordement sur le transport des filtres, la protection à la lumière, l'homogénéisation des différentes extractions possibles.

Bibliographie des documents utilisés :

- ◆ Document AFNOR : Projet de méthode de référence pour la détermination de Pb/Cd/Ni
- ◆ Document AFNOR : Projet ISO/CD 16362 « Ambient air- Determination of particle phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatographic analysis
- ◆ Chow JC, Mai 1995 Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles- in journal of air and waste management association
- ◆ NF EN 12341 Janvier 1999
Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension
- ◆ Method EPA : TO 13 A
« High Volume PUF adsorption with GC/MS »
- ◆ Kenneth M. 1992
« High-volume Air Sampler for particle and gas sampling (Part 1 and 2)
- ◆ Finlayson Pitts Atmospheric Chemistry
Fundamentals and experimental
Analytical technique
- ◆ Working group on As, Ni, Cd compounds
Octobre 2000
- ◆ Person
« Le plomb dans l'air ambiant »
- ◆ Grosjean D. 1983
« Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Los Angeles Air From Samples Collected on Teflon, glass and quartz filters »
- ◆ Barton
« PAH losses during High-Volume sampling »
- ◆ Yamasaki 1982
« Effects of ambient temperature on aspects of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons »
- ◆ Camel V. Novembre 2000
« Approche comparative de trois techniques récentes d'extraction : SFE, PSE et MAE »
- ◆ Method EPA IO-3
« Chemical species analysis of filter-collected suspended particulate matter »
- ◆ EPA March 99
« Compendium of methods for the determination of organic compounds in ambient air »
- ◆ Wolfgang F. 1993
« Quantification of urban organic aerosols at a molecular level :identification, abundance and seasonal variation »
- ◆ L.Van Vaeck 1984
« The gas-particle distribution of organic aerosol constituents : Measurement of the volatilisation artefact in hi-vol cascade impactor sampling »
- ◆ Clenger T. 1991
« Lead speciation of particles on air filters collected in the vicinity of a lead smelter »
- ◆ Zátka 1992
« Chemical speciation of nickel in Airborne Dusts : Analytical Method and Results of an Interlaboratory Test program »
- ◆ NF X 43-025 Norme Française

- « Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques »
- ◆ Norman Y Kado 1995
 - « Integrated supercritical fluid extraction, bioassay and chemical screening methods for analyzing vapor-phase compounds of an environmental complex mixture : Diesel exhaust »
- ◆ M.Kamens 1990
 - « Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles »
- ◆ Wortham 1993
 - « Développement d'un réacteur photochimique à flux pulsé alternatif pour l'étude de la dégradation des HAP particulaires »
- ◆ Pansar-Kallio 1999
 - « Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry »
- ◆ Pitts 1978
 - « Atmospheric Reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons »
- ◆ EPA March 2001
 - « Air quality criteria for particulate matter »
- ◆ EPA february 2000
 - « Air toxics monitoring Concept Paper »
- ◆ Method EPA IO 1
 - « Continuous Measurement of suspended Particulate Matter in ambient air »
- ◆ Method EPA IO11
 - « Continuous Monitoring of ambient PM10 concentration using the Graseby andersen PM10 »
- ◆ Method EPA IO 12
 - « Determination of PM10 in ambient air using the weighing and associated beta gauge automated particle sampler »
- ◆ Method EPA IO 13
 - « Determination of PM10 in ambient air using a continuous TEOM Particulate Sampler »
- ◆ Davis 1987
 - « A review of sampling methods for polyaromatic hydrocarbons in air »
- ◆ Wauters 1999
 - « PAH measurements in Belgium : Experience and concentration levels »
- ◆ Finlayson Pitts
 - « Chemistry and mutagenic activity of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives »
- ◆ Spini 1994
 - « Speciation of arsenic in the atmosphere »
- ◆ Masclet 1982
 - « Optimisation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse des hydrocarbures polyaromatiques dans l'air, sur des prélèvements d'une heure »
- ◆ Method EPA IO-2
 - « Integrated sampling of suspended particulate matter in ambient air »