



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



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

#### 1/2 Rapport d'Activités

Laurent ALLEMAN (EMD)  
Guillaume LABARRAQUE (LNE)

Novembre 2007  
Version Finale







# **PREAMBULE**

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

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables 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 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.**



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

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

**Laurent ALLEMAN**  
**avec la collaboration technique de**  
**Bruno MALET**

**Convention : 000653**

**Novembre 2007**



**LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE  
ET D'ESSAIS**

**DIVISION Métrologie chimique et biomédical**

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

**Guillaume LABARRAQUE  
Caroline OSTER, Paola FISICARO  
Tatiana MACE**

**Convention : 0000652**

**Novembre 2007**





# SOMMAIRE

RESUME DE L'ETUDE EMD.....	1
<b><u>1</u></b> <b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	3
<b><u>2</u></b> <b><u>TRANSMISSION DE CONNAISSANCES</u></b> .....	4
<b><u>3</u></b> <b><u>FILTRES VIERGES</u></b> .....	4
<b><u>3.1</u></b> ..... <b><u>Contrôle des filtres</u></b> .....	4
<b><u>3.2</u></b> ..... <b><u>Fourniture de filtres en fibre de quartz</u></b> .....	4
<b><u>3.3</u></b> ..... <b><u>Veille des filtres du marché</u></b> .....	6
<b><u>4</u></b> <b><u>EXERCICE D' INTERCOMPARAISON EUROPÉEN DU JRC ISPRA</u></b> .....	7
<b><u>4.1</u></b> ..... <b><u>Résultats de l'EMD</u></b> .....	8
<b><u>4.2</u></b> ..... <b><u>Résultats de l'ensemble des laboratoires de référence</u></b> .....	8
<b><u>5</u></b> <b><u>GRUPE DE TRAVAIL NATIONAL « POLLUANTS DE LA 4<sup>IÈME</sup> DIRECTIVE FILLE ET PLOMB »</u></b> .....	9
<b><u>6</u></b> <b><u>EXERCICE D' INTERCOMPARAISON EMD-LNE</u></b> .....	9
<b><u>6.1</u></b> ..... <b><u>Protocole analytique à l'EMD</u></b> .....	10
<b><u>6.2</u></b> ..... <b><u>Protocole analytique au LNE</u></b> .....	10
<b><u>6.3</u></b> ..... <b><u>Résultats des filtres impactés</u></b> .....	11
<b><u>6.4</u></b> ..... <b><u>Résultats des filtres vierges en quartz</u></b> .....	12
<b><u>6.5</u></b> ..... <b><u>Résultats du Matériau Certifié de référence NIES 8</u></b> .....	14
<b><u>6.6</u></b> ..... <b><u>Conclusions</u></b> .....	17
<b><u>7</u></b> <b><u>EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES</u></b> .....	17
<b><u>7.1</u></b> ..... <b><u>Principe</u></b> .....	18
<b><u>7.2</u></b> ..... <b><u>Choix du site de prélèvement</u></b> .....	18
<b><u>7.3</u></b> ..... <b><u>Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés</u></b> .....	19
<b><u>7.4</u></b> ..... <b><u>Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons</u></b> .....	19
<b><u>7.5</u></b> ..... <b><u>Conclusion</u></b> .....	20
<b><u>8</u></b> <b><u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u></b> .....	21
<b>ANNEXE 1 : COMPARAISON INTER-LABORATOIRES POUR LA MESURE DES METAUX DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES</b> .....	26
<b>ANNEXE 2 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE</b> .....	60



## RESUME DE L'ETUDE EMD 2006

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

Laurent ALLEMAN

[alleman@ensm-douai.fr](mailto:alleman@ensm-douai.fr) ; ☎ 03 27 71 26 24

La plupart des AASQA effectuent de façon continue ou ponctuelle la surveillance du Pb, As, Cd et Ni dans les particules atmosphériques PM<sub>10</sub> dans le cadre de l'application des 1<sup>ère</sup> et 4<sup>ème</sup> directives filles européennes.

Au sein du LCSQA, les objectifs de l'Ecole des Mines de Douai sont d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissance auprès des AASQA, de procéder à des opérations visant à garantir la qualité des résultats, et de réaliser une veille technologique sur les méthodes de prélèvement et les nouvelles techniques analytiques susceptibles d'optimiser les coûts.

Durant l'année 2007, les travaux réalisés ont porté sur les actions suivantes :

- Fourniture de filtres vierges en fibre de quartz. Nous achetons des filtres par lots, et contrôlons leurs caractéristiques chimiques, avant de les redistribuer aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2007, 4750 filtres en quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 17 AASQA différentes. Parallèlement, nous étudions les filtres en vente sur le marché de manière à pouvoir pallier un éventuel manquement de la part de nos principaux fournisseurs. Des tests sur des filtres en fibre de quartz (marque Fisher) ont permis de montrer des caractéristiques physiques et chimiques assez comparables aux modèles actuellement distribués.
- Un exercice d'intercomparaison européen organisé par le JRC-ISPRA sur des particules en vrac (poudres), des filtres impactés et des solutions synthétiques a permis d'estimer la répétabilité, la reproductibilité et l'incertitude liées à l'analyse des métaux par différentes techniques analytiques mises en œuvre par 14 laboratoires nationaux de référence européens.
- La participation au groupe de travail national « Polluants de la 4<sup>ème</sup> directive fille européenne et Plomb ». Ce GT auquel participent des représentants du MEDAD, de l'ADEME, du LCSQA et des AASQA s'est réuni 3 fois en 2007. Il s'est donné pour objectif la définition d'une stratégie de surveillance des HAP et des métaux (As, Ni, Cd, Pb) en application des directives de 1999 et 2004, avec un rendu de ces propositions fin 2007. Une réflexion plus globale a conduit le GT à proposer une méthode de gestion des données obtenues (blancs de laboratoire et de terrain, limites de détection et de quantification, valeurs aberrantes, expression des résultats) plus rigoureuse et homogène. Les limites de détection et de quantification méthodologiques plus sévères qui ont été proposées sont atteintes par 6 des 9 laboratoires ayant participé à l'exercice d'intercomparaison national en 2007.
- Organisation d'un exercice de comparaison bilatérale EMD-LNE par échange de filtres chargés de PM<sub>10</sub>, de filtres vierges et de MCR en vue d'une certification à terme de filtres étalons.

- Organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires. Cette année, 9 laboratoires indépendants ont participé à cet exercice : le Laboratoire Carso (Lyon), l'Inesco Chimie (Poitiers), le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), les Laboratoires des Pyrénées (Lagor), ATMO Picardie (Amiens), le LUBW (ex UMEG - Allemagne) et le Centre Commun d'Analyses de La Rochelle. Les analyses préparatoires réalisées à l'Ecole des Mines de Douai sont incluses dans la présentation des résultats de cet exercice sous la forme d'un dixième laboratoire participant. Nous avons distribué quatre filtres empoussiérés dont les teneurs métalliques sont équivalentes ainsi que 10 filtres vierges à chaque laboratoire. Une solution synthétique et une solution étalon produite à partir de filtres collectés à l'EMD puis minéralisés et analysés précisément par le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) ont également été introduites dans l'exercice d'intercomparaison de 2007 afin de discriminer les erreurs liées à l'analyse proprement dite de celles liées à la phase de minéralisation.

Les résultats des laboratoires sont globalement très positifs. Malgré les faibles teneurs contenues sur les filtres empoussiérés, huit laboratoires sur neuf ayant transmis leurs résultats analysent les quatre métaux présents dans les échantillons impactés sur filtres. De plus, ils respectent les objectifs de qualité (40 % d'incertitude pour As, Cd et Ni et 25 % pour Pb) fixés par la directive européenne pour un niveau de concentration équivalent aux valeurs cibles (Cd, As, Ni) et à la valeur limite (Pb). Le dernier laboratoire respecte ces mêmes critères de qualité pour les deux éléments qu'il a analysés.

Il faut souligner que cinq laboratoires ayant participé aux quatre exercices d'intercomparaison en 2003, 2004, 2005 et 2007 ont obtenu de bons résultats pour les quatre éléments visés par rapport aux critères de qualité requis démontrant ainsi une bonne maîtrise sur le long terme de ce type d'analyses.

Les résultats obtenus pour les solutions étalons synthétiques (Ech 3) et issue d'une minéralisation de particules sur filtres en quartz (Ech 4) ne montrent pas d'écart significatif par rapport aux valeurs de référence du LNE sur les 4 métaux, suggérant l'absence de biais.

Pour l'Ech 3, présentant les concentrations les plus faibles, la répétabilité (définie selon la norme 5725-2) représente environ 30 % de la moyenne pour l'analyse de As, Cd et Ni (7% pour Pb) et environ 10 % pour l'Ech 4 avec un effet de dispersion entre les laboratoires moins sensible pour ce dernier échantillon.

Les écarts relatifs de chaque laboratoire par rapport aux valeurs de référence sont en général voisins de 10 % ce qui démontre que cette comparaison inter laboratoires s'est déroulée d'une manière globalement satisfaisante.

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

### **1 INTRODUCTION**

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de nouveaux polluants. La quatrième directive fille rend obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni venant s'ajouter à celle du Pb dans les particules PM<sub>10</sub> en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente.

La surveillance des métaux en France a pris de l'ampleur au cours des dernières années et est actuellement réalisée par la majorité des AASQA, lors de prélèvements fixes ou ponctuelles.

Dans ce cadre, le rôle de l'Ecole des Mines de Douai (EMD) évolue de travaux métrologiques (test et mise au point de méthodes de mesures) vers des travaux visant à assurer l'homogénéité et la justesse des mesures réalisées par les AASQA (conseils aux réseaux, test et distribution de filtres vierges en fibre de quartz, élaboration de filtres de comparaison) mais aussi de veille technologique et de réflexion sur la stratégie de prélèvement.

Ces travaux se sont développés en 2007 sous les formes suivantes :

- la transmission de connaissances auprès des AASQA et des laboratoires associés,
- la distribution aux AASQA de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée,
- la participation à un exercice de comparaison inter-laboratoires européen organisé par le JRC-ISPRA,
- la participation au groupe de travail « Polluants de la 4<sup>ème</sup> directive fille européenne et Plomb » sur la stratégie de mesure du Pb, Cd, Ni, As dans l'air ambiant,
- l'organisation d'un exercice de comparaison bilatérale EMD-LNE sur des filtres chargés de PM<sub>10</sub> en vue d'une certification à terme de filtres étalons.
- l'organisation d'un exercice national de comparaison inter-laboratoires sur filtres et solutions étalons en collaboration avec le LNE.

## 2 TRANSMISSION DE CONNAISSANCES

Depuis 1999, grâce à des collaborations avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés dans le cadre de programme de recherche et à notre participation au groupe de travail européen chargé de rédiger la méthode normalisée EN 14902, l'EMD a acquis une expérience pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques. A présent, une partie de notre travail consiste à transférer notre expérience vers les AASQA. Cet échange se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriers avec les AASQA,
- à travers une aide aux AASQA pour la sélection d'un laboratoire d'analyse. Un questionnaire et une procédure ont été rédigés à cet effet (LCSQA 2 annexe 2) en 2006.
- de façon plus générale, par la rédaction d'un guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant (LCSQA 2 ; 2006) ou encore les problèmes rencontrés, comme celui de l'analyse de Ni (LCSQA 2004, annexe 5).

## 3 FILTRES VIERGES

Les particules sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour l'analyse des métaux. La qualité des filtres vierges est donc un facteur important de la méthode de mesure car les teneurs en métaux cibles qu'ils contiennent peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement significatif pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants peuvent parfois être du même ordre de grandeur que les teneurs prélevées dans l'air ambiant. Le rôle de l'EMD dans le choix des filtres s'articule autour de deux actions : (1) l'achat en lot, le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz ; (2) une veille des types et de la qualité des filtres disponibles sur le marché.

### 3.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse (vérifiée jusqu'à présent) que la qualité des filtres est relativement homogène dans un même lot de fabrication, les filtres utilisés fréquemment (ceux distribués aux AASQA) sont achetés par lots (généralement 1500 à 2500 filtres). Des contrôles de la teneur en métaux (As, Cd, Ni, Pb) sont réalisés avant l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres.

Ces contrôles sont effectués en prélevant de façon aléatoire un minimum de sept filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant les préconisations de la norme EN 14902 : solubilisation par minéralisateur micro-ondes en milieu  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  puis analyse par ICP-MS.

### 3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

Jusqu'à présent, les filtres de 47 mm de diamètre fournis aux AASQA sont soit des filtres Whatman de type QMA, soit des filtres Pall de type Tissuquartz QAT-UP.

Au cours de l'année 2007, nous avons distribué 4750 filtres auprès de 17 AASQA provenant de la marque Whatman (2 lots de fabrication) et de la marque Pall (2 lots de

fabrication). Les teneurs moyennes extraites de ces filtres sont rappelées, par numéro de lot dans les tableaux ci-après.

**Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA- lot G1924618**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,5	0,1	31,6	6,7
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,3	0,1
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,7	0,1	15,6	6,4

**Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot H11206731**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,8	0,4	32,3	5,6
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	2,0	0,6	25,2	4,5

**Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 55287**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	12,5	0,8
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,5	0,5
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,6	0,5	20,9	1,3

**Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 55621**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,5	0,1	25,6	2,4
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	1,3	0,5	29,2	4,6

La limite de détection méthodologique (LD<sub>méth.</sub>) et la limite de détection technique (LD<sub>techn.</sub>) sont calculées à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges et de dix blancs d'acide respectivement suivant la formule générale :  $LD = 3 \cdot \sigma$

$\sigma$  est l'écart-type calculé à partir des dix mesures de concentrations.

La LD<sub>méth.</sub> reflète principalement les variations des teneurs élémentaires contenues dans les filtres.

Ces teneurs sont très inférieures (facteur 100 à 1000) au Seuil d'Evaluation minimum (voir tableau 5) ou aux valeurs moyennes urbaines françaises pour des prélèvements hebdomadaires.

Les concentrations en d'autres métaux (V, Mn, Cu, Cr, Co et Zn) mesurées sur les filtres vierges sont également disponibles, à titre indicatif uniquement, car non réglementés ni normalisés, sur simple demande de la part des AASQA.

**Tableau 5 : Valeurs cibles, seuils d'évaluation minimum (LAT) et concentrations moyennes françaises dans l'air ambiant en site urbain de fond (entre 2000 et 2005) exprimés en ng/filtre pour des prélèvements hebdomadaires (168 m<sup>3</sup>).**

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

### 3.3 Veille des filtres du marché

Afin de pallier une éventuelle dégradation de la qualité d'un modèle de filtres (comme cela s'est déjà produit par le passé), nous poursuivons nos prospections de filtres alternatifs. Un nouveau modèle de filtres en Quartz vendu sous la marque de distributeur Fisherbrand (sans liant, 47 mm, rétention de 99,99% pour des particules de 0,3µm, conforme à la EN 12341) avait commencé à être testé en 2006. Le tableau ci-après montre les concentrations métalliques mesurées pour ces filtres.

**Tableau 6 : Filtres vierges en Quartz (Fisherbrand) - lot 2095**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD <sub>techn</sub>	0,9	30,0	4,1
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,5	0,5
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	3,5	1,7	27,0	4,4

Ces filtres vierges présentent des teneurs métalliques relativement basses pour les éléments qui nous intéressent, très similaires à celles obtenues pour des filtres Whatman.

Pour valider leur utilisation en conditions réelles, nous avons effectué cette année un échantillonnage de particules prélevées sur trois séries de 4 filtres en semi-parallèle sur un site urbain de fond à l'aide d'un Partisol Spéciation 2300 pendant 3 semaines (volume d'air total d'environ 168 m<sup>3</sup>). Les filtres ont été minéralisés au four micro-onde en milieu fermé dans une solution HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par ICP-MS selon la norme EN 14902. Les résultats présentés ci-dessous donnent la moyenne, le coefficient de variation et la répétabilité calculée avec l'écart type des concentrations élargi par un coefficient de student bilatéral avec un risque  $\alpha = 5\%$ .

**Tableau 7 : Moyenne et répétabilité de l'analyse de 12 filtres impactés en Quartz (Fisherbrand)**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Concentration ambiante (ng/m3)</i>	0,48	0,25	1,97	11,2
<i>Moyenne (ng/filtre)</i>	80,1	42,1	330,9	1882
<i>Coefficient de variation (%)</i>	4,7	6,4	12,2	4,1
<i>Répétabilité (ng/filtre)</i>	8,5	6,0	89,7	170

L'homogénéité des mesures sur ces 3 séries de 4 filtres est satisfaisante au regard de précédents tests de répétabilité sur des filtres en quartz ou en nitrate de cellulose



(rapport LCSQA 2003 et 2004) pour l'As, Cd et Pb bien que tout juste acceptable pour le Ni. Ce type de filtre en Quartz (Fisherbrand) est donc techniquement et économiquement (prix inférieur de moitié par rapport à des filtres Pall ou Whatman) un candidat potentiel pour les prélèvements d'une semaine en vue de l'analyse des 4 métaux réglementés dans les particules de l'air ambiant.

#### **4 EXERCICE D'INTERCOMPARAISON EUROPEEN DU JRC ISPRA**

Le JRC-ISPRA a proposé en 2007 à 14 laboratoires de référence européens (généralement membres d'AQUILA), de participer à un exercice d'intercomparaison pour l'analyse des métaux lourds sur des particules PM<sub>10</sub> en vrac (poudres), des filtres impactés de particules et des solutions synthétiques ou issues de minéralisations de particules atmosphériques. Il s'agissait d'estimer la répétabilité, la reproductibilité et l'incertitude liées à la mesure des métaux par différents protocoles analytiques mis en œuvre par les laboratoires européens selon des méthodes normalisées (ICP-MS, GFAAS) ou non (voltampérométrie, PIXE, ICP-AES, EDXRF) et au regard des critères de qualité établis par les 1<sup>ère</sup> et 4<sup>ème</sup> directives filles.

Le matériel fourni par le JRC-ISPRA était constitué de 5 échantillons différents qui devait être analysés selon un protocole spécifique préalablement défini:

S1 : une solution certifiée de référence devant être analysé six fois (6 réplicats) au cours de trois sessions d'analyse différentes (trois étalonnages indépendants).

S2 : une solution correspondant à des poussières certifiées de référence minéralisée et devant être analysé six fois (6 réplicats) au cours d'une seule session d'analyse.

S3 : une petite quantité de poussière (MCR) devant être minéralisée puis analysée six fois (6 réplicats) au cours d'une seule session d'analyse.

S4 : une solution préparée par minéralisation d'un filtre exposé (impacté de particules) devant être analysé six fois (6 réplicats) au cours d'une seule session d'analyse.

S5 : un filtre blanc et un filtre exposé devant être analysés six fois (6 réplicats) au cours de trois sessions d'analyse différentes (trois étalonnages indépendants).

L'Ecole des Mines de Douai représentait la France au cours de cette intercomparaison (laboratoire 4). Les analyses devaient être effectuées pour l'As, Cd, Ni et Pb (mesures obligatoires pour ces éléments réglementés) ainsi que pour Zn, Cu, Cr, Mn, Co, V, Fe et Al (facultatifs). Seuls l'Al et le Fe n'ont pas été mesurés par l'EMD lors de cet exercice, la méthode d'analyse ICP-MS utilisée ne s'y prêtant pas.

Il était également demandé de calculer l'incertitude combinée et l'incertitude élargie de chaque échantillon analysé. Ces incertitudes ont été évaluées sur la base de la répétabilité des mesures des échantillons, de contrôles qualité (QC) et de matériaux certifiés de référence obtenues lors des sessions d'analyses.

Les mesures ont été effectuées selon la norme EN14902 après minéralisation au four micro-ondes en milieu HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8 ml : 2 ml) des poussières et des filtres puis analyse par ICP-MS pour les minéralisats et les solutions fournies.

Les échantillons ont été préalablement dilués de 25 à 200 fois selon les gammes de concentrations considérées puis un standard interne mixte (In/Ga) a été ajouté, pour corriger notamment des effets de matrice.

Les résultats de ces différentes analyses font l'objet d'un rapport qui est en cours de finalisation par le JRC-ISPRA.

Une présentation des résultats a eu lieu les 3 et 4 décembre 2007 à ISPRA (Italie) afin de revenir sur les problèmes spécifiques rencontrés par les laboratoires et les améliorations futures à apporter sur ce type d'inter-comparaison.

#### 4.1 Résultats de l'EMD

De façon générale, il ressort sur la base des Z-scores calculés par le JRC à partir de l'ensemble des résultats des laboratoires nationaux de référence et par rapport aux critères de qualités que :

- les valeurs fournies par la France sont très satisfaisantes (Z-scores compris entre -0,5 et +0,5 pour Cd et Ni et entre -1 et +1 pour As et Pb) quels que soient les échantillons analysés.
- Il n'apparaît pas de biais systématique des données selon la méthode d'analyse mise en œuvre par notre laboratoire.
- les incertitudes de mesures sont très inférieures aux critères de qualité recommandés par la directive européenne et ont été correctement évaluées.

**Tableau 8 : Incertitudes élargies calculées par l'EMD pour les 5 échantillons analysés.**

	Solution			Minéralisat	
	U S1	U S2	U S4	U S3	U S5
Cd (%)	7.5	6.3	7.2	14.6	14.3
As (%)	10.0	8.1	7.7	15.7	15.2
Ni (%)	7.0	6.5	6.4	14.2	12.2
Pb (%)	6.3	6.0	6.1	11.7	11.7

#### 4.2 Résultats de l'ensemble des laboratoires de référence

Au niveau de l'inter-comparaison globale, pour 89% de l'ensemble des échantillons, les critères de qualités des directives ont été respectés.

Les meilleurs résultats sont obtenus sur le matériel certifié de référence (96%) alors que les résultats sur filtres impactés sont moins bons (76%); suggérant que l'utilisation de MCR (pourtant recommandée par la norme EN14902) ne permet pas d'estimer dans sa globalité, l'incertitude de mesure des laboratoires.

Dans l'ensemble, il apparaît que les difficultés des laboratoires présentant des résultats non satisfaisants proviennent plutôt de la partie minéralisation (explosion de réacteurs, contamination) que de l'étape analytique proprement dite (étalonnage). Cependant des différences d'acidité entre les échantillons et les standards des laboratoires entraînent systématiquement un dépassement des objectifs de qualités.

L'As semble être l'élément le plus difficile à maîtriser pour les laboratoires participants. Concernant des méthodes non préconisées par la norme EN 14902, il semble que l'ED-XRF (Fluorescence X à Energie Dispersive) présente des limites de détection trop faibles pour l'As et une reproductibilité très élevée pour le Cd (jusqu'à 60%).

La voltampérométrie a montré de très fortes interférences pour le Cd et s'avère particulièrement longue à mettre en œuvre pour l'As. Les incertitudes de mesures ont été correctement estimées par les participants dans 77% des cas.

La répétabilité varie pour tous les échantillons entre 5 et 12% et la reproductibilité entre 41 et 54% donc en accord avec les objectifs de qualité des directives.

## 5 GROUPE DE TRAVAIL NATIONAL « POLLUANTS DE LA 4<sup>IEME</sup> DIRECTIVE FILLE ET PLOMB »

Ce groupe de travail national a été créé afin de lever les ambiguïtés issues de la mise en œuvre des directives européennes. Les représentants du MEDAD, de l'ADEME, du LCSQA et des AASQA qui participent à ce GT se sont réunis 3 fois en 2007. Il s'est donné pour objectif **la définition d'une stratégie de surveillance des HAP et des métaux** (As, Ni, Cd, Pb) en application des deux directives filles (99/30/CE) et (2004/107/CE), avec **un rendu de ces propositions fin 2007**.

La stratégie concerne à la fois les évaluations préliminaires et la surveillance proprement dite, que ce soit en agglomération, site industriel ou en milieu rural, faisant intervenir les inventaires d'émissions, les estimations objectives et les mesures ponctuelles ou fixes en sites de fond ou de proximité.

La partie méthodologie de prélèvement et d'analyse des métaux réglementés n'est pas directement abordée par le GT. En effet, la norme CEN NF EN 14902 : 2005 « Méthode normalisée pour la mesure du plomb, cadmium, arsenic et nickel dans la fraction PM<sub>10</sub> de la matière particulaire en suspension » a été publiée en janvier 2006 par l'AFNOR (Afnor X43-026). Un projet de guide technique et méthodologique regroupant l'ensemble des informations techniques nécessaires à la surveillance des métaux est disponible sur simple demande à l'EMD (rapport LCSQA 2006 et 2007). Cependant, il est apparu que certaines AASQA étaient demandeuses d'une plus grande clarté au niveau de la gestion des données, notamment pour les blancs de laboratoire ou de terrain, les valeurs aberrantes ou inférieures à la limite de détection, pour lesquels la norme apporte peu de précision.

Dans un souci d'homogénéité des pratiques de laboratoires et afin que les mesures de surveillance puissent être utiles à un suivi temporel dans le futur, le GT a préconisé un durcissement des limites de quantification exigibles de la part des laboratoires prestataires par rapport à celles de la norme CEN.

Cette démarche nous a également permis de mieux définir la procédure (1) de gestion des blancs de laboratoire et de terrain, (2) de validation des jeux de données et (3) d'expression des résultats en définissant notamment de nouvelles limites de quantification méthodologiques exigibles auprès des laboratoires prestataires.

Cette réflexion sur la gestion des données a été ajoutée au projet de guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant (Rapport LCSQA 2/2-Nov.2007 : Projet de Guide Technique et Méthodologique de l'Analyse de l'Arsenic, Cadmium, Nickel et Plomb dans l'Air Ambiant).

## 6 EXERCICE D'INTERCOMPARAISON EMD-LNE

Cet exercice a consisté à mettre en place une comparaison bilatérale EMD-LNE sur des filtres chargés de PM<sub>10</sub> en vue d'une certification à terme de filtres étalons.

L'objectif était de comparer les méthodes d'analyse par ICP-MS concernant le Pb, As, Cd et Ni recommandées par la norme EN 14902 (EMD) et par méthode primaire ICP-MS avec dilution isotopique (LNE). Cela a permis également d'évaluer le taux d'extraction des métaux réglementés (taux de recouvrement) par les méthodes de minéralisation au four micro-ondes mises en œuvre dans chaque laboratoire.

Le travail exécuté par chacun des laboratoires (EMD et LNE) est le suivant:

- Minéralisation et analyse de 6 à 10 filtres en fibres de quartz vierges (QAT-UP PallFlex : 47 mm de diamètre), selon le protocole EN 14902 (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Minéralisation et analyse de 6 filtres en fibres de quartz (QAT-UP PallFlex : 47 mm de diamètre) impactés de particules prélevées par l'EMD en milieu urbain de fond, selon le protocole EN 14902. Les résultats sont exprimés en ng/g de solution après soustraction du blanc de filtre et de réactif (si quantifiables) quand il y a eu dilution de la solution.
- Minéralisation et analyse de 8 sous-échantillons indépendants d'un matériau certifié de référence (NIES 8) selon le protocole EN 14902 (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour l'EMD et un protocole adapté pour le LNE.

Les résultats sont exprimés en ng/g de solution après soustraction des blancs s'il y a eu dilution de la solution, accompagnés de la masse exacte de MCR minéralisé.

Un échange croisé des solutions de minéralisation a ensuite eu lieu afin de différencier les éventuels biais liés à la minéralisation et à l'analyse.

### 6.1 Protocole analytique à l'EMD.

L'Ecole des Mines de Douai a scrupuleusement suivi le protocole de la norme EN14902. L'attaque des filtres et du MCR NIES 8 a été effectuée au four micro-ondes (ETHOS Milestone) à 220°C dans un mélange de 8 ml de HNO<sub>3</sub> et 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suprapure pendant 20 mn (montée en température de 20 mn). Les quantités de NIES 8 minéralisés allaient de 16 à 25 mg. Les minéralisations ont ensuite été diluées à 50 ml avec de l'eau ultra pure 18 MΩ.cm contenant un standard interne d'In à 1µg/L dans des tubes à centrifuger en Polypropylène lavés à l'acide.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un ICP-MS PE Elan 6100 DRC pour l'ensemble des échantillons de l'exercice d'intercomparaison bilatérale. Les étalons ont été obtenus à partir de solutions mono-élémentaires (1000 ppm) raccordées au NIST pour des gammes allant de 0.01µg/L à 5 µg/L. Des analyses de blancs d'acide et de contrôles qualité ont été effectuées tous les 10 échantillons.

Environ 25 mL des échantillons ont été utilisés pour les analyses à l'EMD et les 25 mL restant ont été envoyés au LNE pour permettre l'analyse croisée des échantillons.

### 6.2 Protocole analytique au LNE.

Chaque filtre envoyé par l'EMD (n = 6) a été pesé puis minéralisé au LNE par 4 mL d'HNO<sub>3</sub> suprapur (Merck) et 1 mL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suprapur (Merck) au four micro ondes (Ethos 900) contrôlé en puissance. La minéralisation s'est effectué suivant un programme de montée en puissance sur environ 45 mn.

Les minéralisats ont été ensuite filtrés à 3 µm (Millipore – acétate de cellulose), pour enlever la pulpe restante du filtre en quartz, et dilués gravimétriquement à 50 g avec

de l'eau ultra pure 18 M $\Omega$ .cm. 25 mL d'échantillon ont été gardés au LNE pour analyse et les 25 autres envoyés à l'EMD.

A noter que les solutions de minéralisation envoyées au LNE par l'EMD contenaient de la pulpe de quartz (car non filtrées).

Les analyses ont été effectuées par dilution isotopique avec un ICP/MS quadripolaire PQ Excell après étalonnage externe de l'appareil (droite de régression établie à partir d'un blanc de réactifs et de 6 points de gamme étalons de 0.05  $\mu$ g/L à 3  $\mu$ g/L).

### 6.3 Résultats des filtres impactés

La quantité de solution nécessaire pour les analyses par dilution isotopique n'a pas permis la mesure de l'As par le LNE sur les filtres impactés et sur les MCR.

#### 6.3.1 Résultats du LNE

Les résultats regroupés dans le Tableau 9 sont exprimés en concentrations dans la solution finale. Les échantillons référencés « LNE filtre XX » correspondent aux filtres impactés minéralisés par le LNE et ceux référencés « EMD filtre XX » aux filtres impactés minéralisés par l'EMD.

**Tableau 9 : Analyses des filtres impactés effectuées par le LNE.**

filtres LNE	Cd (ng/g)	Ni (ng/g)	Pb (ng/g)
LNE filtre 1A	5.67	7.26	26.64
LNE filtre 1B	0.56	6.67	26.35
LNE filtre 2C	0.87	7.15	26.23
LNE filtre 2D	0.61	6.45	26.33
LNE filtre 3B	0.52	6.14	26.54
LNE filtre 3C	0.72	6.72	26.45
Moyenne	<b>0.66</b>	<b>6.62</b>	<b>26.38</b>
Ecart type	<b>0.14</b>	<b>0.42</b>	<b>0.15</b>

filtres EMD	Cd (ng/g)	Ni (ng/g)	Pb (ng/g)
EMD filtre 1C	0.54	7.20	25.44
EMD filtre 1D	0.55	7.42	25.54
EMD filtre 2A	0.56	7.56	25.48
EMD filtre 2B	0.59	7.15	25.40
EMD filtre 3A	0.56	6.94	25.53
EMD filtre 3D	0.57	7.15	25.51
Moyenne EMD	<b>0.56</b>	<b>7.23</b>	<b>25.48</b>
Ecart type	<b>0.02</b>	<b>0.22</b>	<b>0.05</b>

La valeur en cadmium du filtre 1A (LNE) apparaît aberrante. Les teneurs des filtres minéralisés par le LNE sont en général plus dispersées (notamment pour Cd) que celles obtenues sur les minéralisations effectuées par l'EMD. Ceci est peut être en rapport avec l'étape supplémentaire de filtration du LNE. Les deux jeux de données sont cependant globalement en accord compte tenu de la variabilité naturelle des différents filtres estimée lors d'étude préalable inférieure à 8% pour tous les éléments.

### 6.3.2 Résultats de l'EMD

Les résultats regroupés dans le Tableau 10 sont exprimés en concentrations dans la solution finale. Les échantillons référencés « LNE filtre XX » correspondent aux filtres impactés minéralisés par le LNE et ceux référencés « EMD filtre XX » aux filtres impactés minéralisés par l'EMD.

**Tableau 10 : Analyses des filtres impactés effectuées par l'EMD.**

filtres LNE	Cd (ng/g)	Ni (ng/g)	Pb (ng/g)
LNE filtre 1A	<u>6.03</u>	7.77	23.29
LNE filtre 1B	0.61	7.03	23.38
LNE filtre 2C	0.99	7.84	24.06
LNE filtre 2D	0.70	7.40	24.09
LNE filtre 3B	0.56	6.82	22.42
LNE filtre 3C	0.80	7.32	24.13
Moyenne	<b>0.73</b>	<b>7.55</b>	<b>23.58</b>
Ecart type	<b>0.17</b>	<b>0.45</b>	<b>0.42</b>

filtres EMD	Cd (ng/g)	Ni (ng/g)	Pb (ng/g)
EMD filtre 1C	0.59	7.40	22.49
EMD filtre 1D	0.60	7.64	22.62
EMD filtre 2A	0.60	7.67	22.15
EMD filtre 2B	0.62	7.17	21.18
EMD filtre 3A	0.61	7.33	21.87
EMD filtre 3D	0.62	7.47	22.13
Moyenne EMD	<b>0.61</b>	<b>7.45</b>	<b>22.07</b>
Ecart type	<b>0.01</b>	<b>0.19</b>	<b>0.51</b>

Les échantillons cette fois analysés par l'EMD confirment la plus grande dispersion des données (Cd) dans les solution minéralisées par le LNE et le point aberrant en Cd. Là encore, les deux jeux de minéralisations montrent des résultats qui se recouvrent de manière satisfaisante. Les écarts observés entre les deux jeux d'analyse (LNE et EMD) pour chaque échantillon restent inférieurs à 15% avec des maximum en Pb liés à un léger biais analytique décelé à l'EMD au cours de l'année 2007.

## 6.4 Résultats des filtres vierges en quartz.

### 6.4.1 Résultats du LNE

La même procédure que précédemment a été suivie pour les filtres vierges. Les résultats, exprimés en concentrations dans la solution finale, sont regroupés dans le Tableau 11. Les échantillons référencés « LNE filtre vierge X » correspondent aux

filtres vierges minéralisés par le LNE et ceux référencés « EMD filtre vierges X » aux filtres vierges minéralisés par l'EMD.

Les limites de quantification analytiques, LQa, sont prises égales à 3 fois les limites de détection analytiques, elles mêmes calculées à partir de l'écart type des blanc de réactifs ( $3 \sigma_{\text{blanc}}$ ) donc  $LQa = 3 \sigma_{\text{blanc}}$ .

**Tableau 11 : Analyses des filtres vierges effectuées par le LNE.**

Filtres LNE	As ng/g	Cd ng/g	Ni ng/g	Pb ng/g
LNE filtre vierge 1	< LQa	0.547	0.475	2.464
LNE filtre vierge 2	pas analysé	pas analysé	pas analysé	pas analysé
LNE filtre vierge 3	< LQa	3.1	0.487	0.98
LNE filtre vierge 4	< LQa	0.232	0.03	0.584
LNE filtre vierge 5	< LQa	0.628	0.619	1.572
LNE filtre vierge 6	< LQa	0.131	0.763	0.91
Moyenne LNE	< LQa	<b>1.023</b>	<b>0.475</b>	<b>1.012</b>
Ecart type		<b>1.232</b>	<b>0.275</b>	<b>0.741</b>

Filtres EMD	As ng/g	Cd ng/g	Ni ng/g	Pb ng/g
EMD filtre vierge 1	< LQa	< LQa	0.469	< LQa
EMD filtre vierge 2	< LQa	< LQa	0.344	< LQa
EMD filtre vierge 3	< LQa	< LQa	0.363	< LQa
EMD filtre vierge 4	< LQa	< LQa	0.14	< LQa
EMD filtre vierge 5	< LQa	< LQa	0.461	< LQa
EMD filtre vierge 6	< LQa	< LQa	0.755	< LQa
EMD filtre vierge 7	< LQa	< LQa	0.323	< LQa
EMD filtre vierge 8	< LQa	< LQa	1.081	0.231
EMD filtre vierge 9	< LQa	< LQa	0.361	< LQa
EMD filtre vierge 10	< LQa	< LQa	0.356	< LQa
Moyenne EMD	< LQa	< LQa	<b>0.465</b>	< LQa
Ecart type			<b>0.266</b>	
<b>LQ analytique</b>	<b>0.003</b>	<b>0.001</b>	<b>0.06</b>	<b>0.12</b>

Les fonds résiduels résultants de minéralisations de filtres vierges effectuées par le LNE ou l'EMD sont comparables pour l'arsenic et le nickel. En revanche pour le cadmium et le plomb, ils sont plus importants pour le LNE. Des pollutions en ces éléments dans le protocole du LNE doivent être mieux maîtrisées probablement au niveau des réacteurs de minéralisation ou de l'étape supplémentaire de filtration des résidus de minéralisation.

#### 6.4.2 Résultats de l'EMD

Les valeurs de blancs sont parfaitement en accord avec les mesures généralement obtenues par l'EMD sur ce type de média en fibre de quartz. Ces analyses confirment cependant les plus fortes valeurs de fond du LNE pour le Pb et le Cd.

Tableau 12 : Analyses des filtres vierges effectuées par l'EMD.

Filtres LNE	As ng/g	Cd ng/g	Ni ng/g	Pb ng/g
LNE filtre vierge 1	< LQa	0.469	0.278	2.622
LNE filtre vierge 2	pas analysé	pas analysé	pas analysé	pas analysé
LNE filtre vierge 3	< LQa	2.599	0.349	1.063
LNE filtre vierge 4	< LQa	0.286	0.506	0.892
LNE filtre vierge 5	< LQa	0.634	0.565	1.771
LNE filtre vierge 6	< LQa	0.067	0.642	1.025
Moyenne LNE	<b>&lt; LQa</b>	<b>0.811</b>	<b>0.468</b>	<b>1.475</b>
Ecart type		<b>1.022</b>	<b>0.151</b>	<b>0.727</b>

Filtres EMD	As ng/g	Cd ng/g	Ni ng/g	Pb ng/g
EMD filtre vierge 1	< LQa	0.003	0.575	0.026
EMD filtre vierge 2	< LQa	0.004	0.486	0.031
EMD filtre vierge 3	< LQa	0.003	0.657	0.047
EMD filtre vierge 4	< LQa	0.003	0.542	0.035
EMD filtre vierge 5	< LQa	< LQa	0.575	0.030
EMD filtre vierge 6	< LQa	0.003	0.876	0.027
EMD filtre vierge 7	< LQa	0.003	0.454	0.025
EMD filtre vierge 8	< LQa	0.013	1.130	0.277
EMD filtre vierge 9	< LQa	< LQa	0.458	0.054
EMD filtre vierge 10	< LQa	0.003	0.490	0.028
Moyenne EMD	<b>&lt; LQa</b>	<b>0.003</b>	<b>0.567</b>	<b>0.034</b>
Ecart type		<b>0.003</b>	<b>0.217</b>	<b>0.077</b>
<b>LQ analytique</b>	<b>0.010</b>	<b>0.002</b>	<b>0.045</b>	<b>0.008</b>

## 6.5 Résultats du Matériau Certifié de référence NIES 8.

Ce matériau de référence est issu de particules émises par des véhicules automobiles et contient une forte proportion de carbone élémentaire qui le rend particulièrement difficile à minéraliser.

### 6.5.1 Résultats du LNE

Des échanges LNE-EMD de solutions de minéralisation d'un MRC de particules émises par des véhicules automobiles (NIES 8) ont également été entrepris. Le protocole de minéralisation du LNE a été le suivant : 8 aliquotes indépendantes d'environ 7 à 15 mg de MRC ont été prélevées et minéralisées au four micro ondes en présence de 4 ml HNO<sub>3</sub> Merck suprapur + 2 ml HClO<sub>4</sub> Fluka + 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Merck suprapur + 20 µl HF Merck suprapur.

Les analyses effectuées par le LNE ont été faites par dilution isotopique ICP/MS, quadripolaire (nickel et plomb) et secteur magnétique (cadmium).



A noter que le protocole métrologique de la dilution isotopique n'a pas été rigoureusement suivi car l'ajout du spike en Cd, Ni ou Pb a été effectué après la minéralisation des échantillons ce qui ne permet pas de compenser des pertes éventuelles en ces éléments au moment de la mise en solution. Les résultats exprimés en µg/g dans le MRC solide sont regroupés dans le tableau 13.

**Tableau 13 : Analyses des MCR effectuées par le LNE.**

Echantillon LNE	Prise d'essai en mg	Cd en µg/g	Ni en µg/g	Pb en µg/g
LNE MRC 1	10	1,07	21	212
LNE MRC 2	15			
LNE MRC 3	10	1,3	21	227
LNE MRC 4	11	1,17	18	188
LNE MRC 5	7	1,32	16	180
LNE MRC 6	8	1,25	21	242
LNE MRC 7	14	0,69	25	221
LNE MRC 8	11			
<b>Moyenne LNE</b>		<b>1,14</b>	<b>20</b>	<b>211</b>
<b>Ecart type LNE</b>		<b>0,24</b>	<b>3</b>	<b>24</b>

Echantillon EMD	Prise d'essai en mg	Cd en µg/g	Ni en µg/g	Pb en µg/g
EMD MRC 1	18	0,6	19	280
EMD MRC 2	19	0,52	19	287
EMD MRC 3	17	0,56	18	278
EMD MRC 4	18	0,76	22	307
EMD MRC 5	21	0,34	25	275
EMD MRC 6	19	0,36	23	266
EMD MRC 7	17	0,32	23	292
EMD MRC 8	26	0,37	26	260
<b>Moyenne EMD</b>		<b>0,48</b>	<b>22</b>	<b>281</b>
<b>Ecart type EMD</b>		<b>0,16</b>	<b>3</b>	<b>15</b>
<b>Valeurs NIES</b>		<b>1.1 ± 0.1</b>	<b>18.5 ± 1.5</b>	<b>219 ± 9</b>

Les résultats LNE MRC 2 et 8 ne sont pas indiqués car ils présentent des valeurs aberrantes (toutes trop faibles).

La dispersion des résultats des minéralisations LNE est plus forte que celle de l'EMD en raison probablement de prises d'essais 2 fois plus faibles et d'une hétérogénéité du matériel (masses conseillées par le producteur du MRC,  $\geq 100$  mg).

Les résultats provenant de la minéralisation par l'EMD sont trop faibles pour le Cd et trop forts pour le Pb par rapport à la valeur de référence du NIES, sans que l'on puisse en identifier la cause exacte.

### 6.5.2 Résultats de l'EMD

Le protocole de minéralisation de l'EMD est le même que pour les filtres selon la norme EN 14902. Il diffère en cela du protocole du LNE qui a ajouté du HClO<sub>4</sub> et du HF pour tenter de minéraliser les résidus carbonés du NIES 8.

**Tableau 14 : Analyses des MCR effectuées par l'EMD.**

Echantillon LNE	Prise d'essai en mg	Cd en µg/g	Ni en µg/g	Pb en µg/g
LNE MRC 1	10	1.85	23	219
LNE MRC 2	15			
LNE MRC 3	10	1.64	21	222
LNE MRC 4	11	0.84	11	191
LNE MRC 5	7	1.33	16	184
LNE MRC 6	8	1.49	21	251
LNE MRC 7	14	1.09	28	227
LNE MRC 8	11			
<b>Moyenne LNE</b>		<b>1.37</b>	<b>20</b>	<b>216</b>
<b>Ecart type LNE</b>		<b>0.37</b>	<b>6</b>	<b>25</b>

Echantillon EMD	Prise d'essai en mg	Cd en µg/g	Ni en µg/g	Pb en µg/g
EMD MRC 1	18	1.05	20	251
EMD MRC 2	19	0.99	20	255
EMD MRC 3	17	1.00	19	248
EMD MRC 4	18	0.99	21	251
EMD MRC 5	21	1.05	26	249
EMD MRC 6	19	1.11	22	230
EMD MRC 7	17	0.91	22	245
EMD MRC 8	26	0.94	26	224
<b>Moyenne EMD</b>		<b>1.01</b>	<b>22</b>	<b>244</b>
<b>Ecart type EMD</b>		<b>0.06</b>	<b>3</b>	<b>11</b>
<b>Valeurs NIES</b>		<b>1.1 ± 0.1</b>	<b>18.5 ± 1.5</b>	<b>219 ± 9</b>

Les mesures des échantillons LNE MRC 2 et 8 ont confirmé les valeurs aberrantes obtenues par le LNE. Il semble qu'une perte importante ait eu lieu lors de la minéralisation des MRC par le LNE.

Les faibles valeurs en Cd obtenues par le LNE sur les MRC minéralisés par l'EMD ne sont pas reproduites ici. La différence de matrice entre les deux jeux d'échantillon est peut être à l'origine de ce problème mais aucune explication plausible n'a pu être apportée sur cette différence.

Les valeurs en métaux des minéralisats du LNE sont assez variables (notamment en Cd), sans doute lié à une minéralisation moins bien maîtrisée (non contrôlée en température, blancs plus irréguliers).

Les mesures en Cd sont cohérentes avec les valeurs du NIES contrairement à ce qui avait été observé par la LNE. Les mesures en Pb sur les MRC minéralisés par l'EMD

restent légèrement plus fortes que la valeur de référence du NIES 8 mais en deçà des valeurs du LNE.

Si l'on ne tient pas compte des quelques problèmes discutés plus haut, les taux de recouvrement sont globalement satisfaisants et en accord avec les valeurs recommandés par la norme EN14902.

## 6.6 Conclusions.

Cette intercomparaison a permis d'évaluer les écarts issus de protocoles méthodologiques légèrement différents mis en oeuvre par l'EMD (selon EN14902) et le LNE (protocole interne).

Il apparaît que pour les minéralisations de filtres impactés, les méthodologies semblent globalement maîtrisés dans chacun des laboratoires (excepté un point aberrant en Cd pour le LNE) et ne montrent pas de biais significatif.

Les filtres vierges font ressortir un léger problème de contamination aléatoire en Cd et Pb par le LNE qu'il faudra résoudre mais qui n'a cependant pas eu d'impact sensible sur les résultats. La filtration des minéralisats utilisée pour éliminer les résidus de filtre en quartz est sans doute une des causes qui devrait pouvoir être résolue par l'utilisation de la centrifugation.

Les résultats sur les MRC sont plus mitigés en raison de problème de minéralisation (perte d'échantillon), d'une incertitude lié au non contrôle de la température et d'effets de matrice potentiels (utilisation de  $\text{HClO}_4$ ). L'utilisation du MRC NIES 8 s'est avérée non judicieuse car elle ne permet pas une minéralisation totale selon le protocole EN 14902. L'ajout de  $\text{HClO}_4$  n'est pas recommandé car il entraîne l'apparition d'interférences majeures en chlorure pour des analyses par ICP-MS. De nouveaux tests prenant en compte ces observations sont à envisager.

## 7 EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES

Il s'agit de déterminer si les critères de qualité des directives 1999/30/EC et 2004/107/EC concernant le As, Cd, Ni et Pb sont atteints, d'évaluer la fidélité (répétabilité et reproductibilité) des méthodes de mesures mises en oeuvre et d'identifier les principales sources d'incertitudes.

Il est important de contrôler la qualité de mesures des nombreux laboratoires (plus de dix) réalisant des analyses de métaux pour les AASQA en France, afin de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus au niveau national. Des tests sont déjà réalisés au cas par cas à travers l'analyse de filtres vierges et de matériaux certifiés de référence (MCR). Mais ces contrôles voient leurs limites :

- il est très facile pour un laboratoire de se procurer le certificat d'analyse du MCR (il n'en existe que deux sur le marché actuellement),
- le MCR se trouve sous forme de poudre en vrac et non de poussières impactées sur un filtre, limitant son intérêt pour juger de l'efficacité de la méthode de mise en solution sur un échantillon de particules prélevées sur filtre.

Pour pallier ces difficultés, nous avons organisé pour la quatrième année, après 2003, 2004 et 2005, un exercice de comparaison inter-laboratoires.

## 7.1 Principe

La difficulté de l'opération réside dans l'obtention de filtres équivalents, chargés avec des particules environnementales. Sous l'impulsion de la commission européenne, un essai a eu lieu par le passé afin d'obtenir une centaine de filtres équivalents pour réaliser un MCR. Cette opération a été un échec par manque d'homogénéité en quantités et qualités des poussières prélevées sur chaque filtre. Notre étude, plus modestement, consiste à prélever douze filtres en parallèle dans le but, non pas de fabriquer un MCR, mais de les utiliser pour des comparaisons inter-laboratoires.

Douze filtres sont prélevés en semi-parallèle. Notre préleveur possède douze voies de prélèvement, mais quatre systèmes de régulation de débit. Nous réalisons les prélèvements en formant trois groupes de quatre voies. Chaque groupe prélève alternativement durant trois minutes pendant la durée totale du prélèvement. Nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de variation brutale de la composition et de la teneur de l'aérosol prélevé sur de courtes périodes de temps. Une variation engendrerait des différences de concentrations en métaux sur les filtres issus des différentes voies. Pour contrôler cette hypothèse nous menons deux actions :

- La première se déroule avant l'exercice de comparaison. Nous prélevons des séries de douze filtres que nous analysons dans notre laboratoire pour étudier l'homogénéité des concentrations métalliques entre les filtres d'une même série.
- La deuxième se déroule sur les prélèvements de l'exercice de comparaison. Nous analysons trois des douze filtres prélevés pour l'exercice de comparaison (un dans chaque groupe de prélèvement et cela pour chacune des séries collectées) et nous les analysons pour contrôler l'homogénéité entre les différents groupes.

## 7.2 Choix du site de prélèvement

Les enseignements sur le choix du site de prélèvement obtenus lors des précédents exercices de comparaison en 2003, 2004 et 2005 avaient été les suivants:

- La quantité de métaux prélevée sur les filtres, bien que représentative d'un échantillon hebdomadaire en site urbain, est assez faible. Par conséquent, d'un point de vue strictement réglementaire, elle est éloignée des valeurs limites et valeurs cibles des directives européennes à surveiller.
- Le choix d'un site présentant des concentrations métalliques plus élevées tel qu'un site industriel entraîne un manque d'homogénéité entre les groupes de prélèvement. Dans ce cas, l'hypothèse de stabilité de la composition et de la teneur des aérosols au cours du temps n'est sans doute pas remplie, induisant des différences de teneurs métalliques entre les filtres qui ne sont pas prélevés strictement en parallèle.

Pour pallier ces difficultés, nous avons d'une part choisi des filtres en fibres de quartz QAT-UP de la société Pall (revendeur exclusif VWR) dont les niveaux de blancs sont inférieurs et plus reproductibles que ceux des Whatman QMA utilisés jusqu'à présent. D'autre part, nous avons opté pour une augmentation du débit d'air au niveau de la tête du préleveur tout en restant sur un site urbain de fond (Douai). Nous avons remplacé les têtes de prélèvement de 10L/mn par des têtes à 16.9L/mn. Les essais effectués dans cette configuration en 2005 ont montré qu'il n'y avait pas de différence statistiquement représentative entre les groupes de prélèvement, nous assurant d'une bonne homogénéité entre les 12 filtres collectés séquentiellement.

### 7.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés

En 2007, 9 laboratoires d'analyse, prestataires de services, ont participé à cette inter-comparaison : le Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), Les Laboratoires des Pyrénées (Lagor), Le LUBW (ex UMEG) (Allemagne) et Le Centre Commun d'Analyses de La Rochelle. Le laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai constitue le dixième laboratoire participant à l'exercice. Dans ce rapport, les résultats sont présentés de façon anonyme et les différents laboratoires sont désignés par un numéro (Lx) qui a été attribué de façon aléatoire.

Chaque laboratoire a analysé quatre filtres impactés ainsi que dix filtres vierges en fibre de quartz. Du fait d'une panne de leur matériel d'analyse, le Centre Commun d'Analyses de La Rochelle n'a finalement pas pu rendre ses résultats dans les temps. Sur les neuf laboratoires ayant participé, sept d'entre eux ont utilisé la méthode décrite dans la norme EN 14902 : attaque en milieu fermé par minéralisateur micro-ondes à l'aide d'un mélange  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou HF et analyse par ICP-MS (4 laboratoires) ou absorption atomique four (trois laboratoires). Deux laboratoires ont effectué les attaques selon une méthode non préconisée par la norme, à l'aide de blocs chauffants avec un mélange  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ . A noter que le laboratoire L7 n'a pas rendu de résultats pour l'As et le Ni.

Les résultats sont présentés dans le rapport ci-joint en annexe. Ce rapport a été distribué à l'ensemble des participants, ainsi qu'aux AASQA travaillant avec eux.

- Les résultats de cet exercice sur les filtres impactés sont globalement satisfaisants. Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, on constate que 8 laboratoires sur 9 détectent les quatre éléments As, Cd, Ni et Pb et présentent 100 % de leurs résultats avec des Z-scores compris entre les valeurs  $-2$  et  $2$  malgré une diversité de méthodes et de techniques analytiques employées. Le laboratoire L7 n'a pas fourni de valeur pour l'As et le Ni mais obtient des Z-scores compris entre  $-2$  et  $2$  pour le Cd et le Pb.
- Les écarts les plus importants par rapport à la valeur de référence (médiane des laboratoires) semblent issus du choix du protocole de minéralisation (système non normalisés), ou à des problèmes analytiques liés, à la matrice des échantillons ou à des valeurs proches des limites de quantification de ces laboratoires. La maîtrise des contaminations et des outils analytiques restent donc déterminants dans la mesure de métaux à l'état de trace, quelle que soit la méthode utilisée.

### 7.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons

Cette année, nous avons ajouté à l'exercice, l'analyse en aveugle de deux solutions étalons certifiées en As, Cd, Ni et Pb par le LNE:

- l'une (Ech 4) produite à partir de filtres chargés de particules collectées par l'EMD sur 22 filtres en fibre de quartz (QAT-UP) puis minéralisés par micro-ondes en système clos et analysé par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajouts dosés (As) par ICP-MS par le LNE,
- l'autre (Ech 3) produite par le LNE à partir d'ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté. L'objectif était de distinguer les éventuelles

difficultés liées à l'étape de minéralisation et à l'étape d'analyse proprement dite de l'inter-comparaison. Cela permet également d'évaluer la fidélité (répétabilité et reproductibilité) des méthodes de mesures mises en œuvre et d'identifier les principales sources d'incertitudes.

Deux flacons de 50 ml en polypropylène nalgène contenant le minéralisât des filtres et la solution synthétique avec les 4 métaux requis, dans des gammes de concentration proches de celles habituellement analysées, ont été transmis aux laboratoires.

Les résultats obtenus sont résumés dans le rapport ci-joint en annexe.

Cette intercomparaison à partir de solutions certifiées par le LNE à des teneurs voisines de celles résultant de la minéralisation de poussières urbaines recueillies sur des filtres, a conduit aux résultats suivants :

- Pour l'Ech 3, le plus faiblement concentré, la répétabilité (définie selon la norme 5725-2) représente 30 % pour l'analyse de As, Cd et Ni (8% pour le Pb) et 10 % pour l'Ech 4 avec un « effet laboratoire », c'est à dire une différence entre la reproductibilité et la répétabilité, moins sensible pour ce dernier échantillon.
- La comparaison aux valeurs de référence LNE ne montre pas d'écarts significatifs avec les valeurs assignées, moyennes des laboratoires. Les écarts normalisés, test de justesse, sont tous inférieurs à 2, degré de confiance de 95 %, ce qui démontre l'absence de biais.
- Les écarts relatifs de chaque laboratoire par rapport aux valeurs de référence sont en général voisins de 10 % ce qui prouve que cette comparaison inter laboratoires s'est déroulée d'une manière globalement satisfaisante.

## 7.5 Conclusion

Le tableau 15 reprend l'ensemble des résultats de l'intercomparaison 2007 obtenus sur les filtres impactés et sur la solution étalon.

**Tableau 15 : Résultats de l'intercomparaison 2007 sur filtres et sur solution étalon**

Laboratoires	Z scores pour tests sur filtres				Dispersion relative (%) sur solutions étalons							
	Z Cd	Z As	Z Ni	Z Pb	Cd		As		Ni		Pb	
					Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4
L1	0.42	0.12	0.37	1.01	12.8	7.8	18.4	11.8	-14.6	3.0	3.7	0.9
L2	0.87	0.22	0.20	0.12	1.0	-10.4	17.1	-9.5	6.0	-2.1	-5.3	-4.0
L3	0.29	0.41	0.27	0.19	-0.9	-1.7	-25.4	1.6	21.7	10.6	6.3	0.2
L4	0.50	0.53	0.87	1.15	-16.5	-3.4	12.3	-1.1	-8.7	-0.6	-0.8	0.8
L5	0.42	1.24	0.46	0.78	5.7	0.1	6.0	-56.1	4.9	-17.1	1.0	-7.8
L6	0.22	0.19	0.44	0.41	9.8	13.3	-3.9	10.0	-48.8	-3.7	0.7	4.0
L7	0.27	*	*	0.52	1.3	4.9	*	*	*	*	-2.3	-15.1
L9	0.72	0.76	0.42	0.93	-21.1	4.3	2.3	11.3	-15.2	5.9	-1.6	-0.6
L10	0.13	0.15	0.10	0.27	6.1	8.4	4.6	12.7	-11.4	1.3	-6.1	-4.6

\* pas de données fournies par le laboratoire

La gamme d'acceptation du Z-score pour les tests sur filtres est de [-3 ; 3]. La valeur d'acceptation de la dispersion relative par rapport à la valeur de référence fournie par le LNE pour la mesure des solutions étalons est de 20%.

Tous les laboratoires ont obtenu des Z-scores moyens pour les quatre filtres impactés acceptables. Seuls deux laboratoires présentent des dispersions importantes (soulignés) par rapport à l'ensemble des résultats pour l'analyse des solutions étalons certifiées. Cela pourrait suggérer soit des difficultés analytiques passagères (problème de matrice), soit un problème de limite de détection lié aux très faibles concentrations à mesurer dans ces solutions étalons.

Les résultats obtenus par la majorité des laboratoires conduisent à des dispersions:

- inférieures à 40 % pour l'As, le Cd et le Ni et à 25 % pour le Pb dans le cas de l'analyse des filtres impactés (évaluation des capacités de minéralisation et d'analyse des laboratoires),
- inférieures à 20% pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb dans le cas de l'analyse des solutions certifiées (évaluation de la capacité d'analyse des laboratoires).

Les résultats obtenus lors de cet exercice montrent que la source d'incertitude sur la mesure de l'As, Cd, Ni et Pb impactés sur les filtres, résulte indifféremment de la méthode d'analyse ou de la procédure de mise en solution mise en œuvre au laboratoire.

## 8 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub> sont maintenant analysés en routine par une majorité d'AASQA. Nos actions, en 2007, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats ainsi que la transmission d'informations vers les AASQA. Nous avons également cherché à améliorer la qualité des résultats obtenus sur le terrain à travers les actions suivantes :

- le contrôle et la distribution de filtres vierges en fibre de quartz pour le prélèvement des PM<sub>10</sub> en vue de l'analyse des métaux,
- la participation au groupe de travail « 4<sup>ième</sup> directive européenne » : nouveaux polluants » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant.
- un exercice d'intercomparaison européen organisé par le JRC-ISPRA sur des particules en vrac (poudres), des filtres impactés et des solutions synthétiques.
- l'organisation d'un exercice de comparaison bilatérale EMD-LNE par échange de filtres chargés de PM<sub>10</sub> et de filtres vierges en vue d'une certification à terme de filtres étalons.
- l'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires au niveau national permettant d'estimer la qualité des résultats fournis par les laboratoires en termes de répétabilité, de reproductibilités et d'incertitudes de mesure.

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis cinq ans s'avère confortée par l'intérêt continu et croissant que lui portent les AASQA (4750 filtres distribués au cours de l'année 2007).

Le groupe de travail sur la 4<sup>ième</sup> directive européenne rédige des propositions de stratégie à promouvoir pour répondre aux demandes de la commission, avec un souci d'efficacité et d'homogénéité des politiques nationales de surveillance des métaux dans l'air ambiant. Lors de ces travaux, nous avons développé une approche méthodologique pour la gestion des données de métaux dans les PM<sub>10</sub> intégrant les notions de critères de performance (limites de quantification méthodologique, blancs de laboratoire et de terrain) et d'expressions des résultats.

La participation et l'organisation d'exercices d'intercomparaison sur le plan national ou européen permettent d'évaluer objectivement la qualité des résultats obtenus pour les analyses de métaux dans l'air ambiant. L'intercomparaison européenne (JRC ISPRA) à laquelle nous avons participé nous a confortés dans notre bonne maîtrise de la norme CEN 14902. Celle, organisée au niveau national confirme également la qualité des résultats généralement obtenus par les laboratoires prestataires des AASQA.

Le guide technique et méthodologique concernant l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub> s'est efforcé de synthétiser l'ensemble des informations nécessaires aux AASQA, depuis le prélèvement jusqu'à la mesure, permettant de respecter les spécifications des directives et normes européennes.

Des perspectives peuvent être envisagées pour le futur :

- Maintenir une surveillance de la qualité des résultats par des campagnes régulières d'inter-comparaison (actuellement tous les deux ans) auprès des laboratoires d'analyse intégrant l'ensemble du protocole analytique (minéralisation et analyse chimique) ou auprès d'instances européennes (IRMM, JRC, ...).
- Poursuivre les efforts engagés dans la recherche de techniques d'analyse ne nécessitant pas de préparation des échantillons et permettant de réduire les coûts d'analyse, problème majeur pour les AASQA. Les techniques de mesure actuellement disponibles sur le marché ne permettent pas pour l'instant de développer une telle méthode et les laboratoires prestataires n'investissent pas à ce niveau. Toutefois, une veille technologique maintenue sur ce sujet permettra d'en suivre l'évolution et d'identifier si une nouvelle méthode pourrait répondre aux besoins des AASQA.
- Projeter une étude de faisabilité en vue du développement d'étalons de référence sur filtres pour les métaux dans les particules atmosphériques.
- Envisager toute évolution technique potentielle tant au niveau analytique que de celui du prélèvement ou de la modélisation permettant de répondre à une meilleure efficacité en terme de stratégie de surveillance de la qualité de l'air en rapport avec la 4<sup>ième</sup> directive fille. Dans ce cadre, l'extension des périodes de prélèvement des PM<sub>10</sub> pour l'analyse des métaux au delà des 7 jours appliqués par la plupart des AASQA à 15 jours voir 1 mois pourrait être envisagée.
- Réfléchir à la méthodologie qui devra être mise en place en vue de l'estimation des incertitudes de prélèvement et de mesure des métaux dans l'air ambiant.







**ANNEXE 1 : COMPARAISON INTER-LABORATOIRES POUR  
LA MESURE DES METAUX DANS LES PARTICULES  
ATMOSPHERIQUES**





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

Laurent ALLEMAN, Bruno MALET, Benoît HERBIN,  
Guillaume LABARRAQUE, Caroline OSTER, Paola FISICARO, Tatiana  
MACE

**Novembre 2007**



## Table des matières

<b>1.. INTRODUCTION .....</b>	<b>31</b>
<b>2.. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS .....</b>	<b>31</b>
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules .....	31
2.2 Description du système de prélèvement .....	32
2.3 Validation de la méthode de prélèvement .....	33
2.4 Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison.....	34
2.5 Préparation de la solution de minéralisation à partir de filtres (Ech 4) pour l'exercice de comparaison .....	35
2.6 Préparation de la solution synthétique (Ech 3) de l'exercice de comparaison .....	35
<b>3.. LABORATOIRES PARTICIPANTS .....</b>	<b>35</b>
3.1 Atmo Picardie .....	36
3.2 Carso LSEHL .....	36
3.3 IANESCO Chimie .....	36
3.4 LUBW (ex UMEG) .....	36
3.5 Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris .....	36
3.6 Laboratoire de Rouen .....	37
3.7 Laboratoires des Pyrénées: .....	37
3.8 MicroPolluants Technologie .....	37
3.9 Ecole des Mines de Douai .....	37
<b>4.. RÉSULTATS DE LA COMPARAISON .....</b>	<b>38</b>
4.1 Présentation des résultats sur filtres.....	38
4.2 Présentation des résultats pour la solution étalon .....	45
<b>5.. Conclusion.....</b>	<b>51</b>





## 1 INTRODUCTION

La directive cadre 96/62/EC fixe une contrainte réglementaire à la mesure de certains polluants atmosphériques. Parmi ces polluants, on compte quatre éléments métalliques As, Cd, Ni et Pb, contenus dans les particules en suspension dans l'air ambiant (PM<sub>10</sub>). La première directive fille (1999/30/EC) et la quatrième (2004/107/EC) précisent les modalités d'application de ces mesures. L'objectif est de déterminer des concentrations annuelles en métaux dans l'air ambiant de façon à les comparer à une valeur limite (pour Pb) ou à une valeur cible (pour As, Cd et Ni). Ces valeurs sont précisées dans le tableau 1 et seront toutes appelées valeurs cibles dans la suite de ce rapport.

**Tableau 1 : Valeurs cibles pour les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>Valeur cible (ng/m<sup>3</sup>)</b>	6	5	20	500

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

En France, les mesures de métaux sont réalisées par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Généralement, les AASQA réalisent les prélèvements et sous-traitent la préparation des échantillons et leurs analyses à des laboratoires. Actuellement, plus d'une dizaine de laboratoires travaillent avec les AASQA. Il s'agit donc de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats produits, d'évaluer la fidélité (répétabilité et reproductibilité) des méthodes de mesures mises en œuvre et d'identifier les principales sources d'incertitudes. Cet exercice n'est pas un exercice formel de routine mais plutôt un processus d'apprentissage et d'amélioration des pratiques dans le cadre de la mise en application de la directive de 2004. A la suite de travaux similaires effectués en 2003, 2004 et 2005, un exercice de comparaison inter-laboratoires a été réalisé dans le courant de l'année 2007. Ce rapport décrit cette opération en abordant les points suivants :

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

## 2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

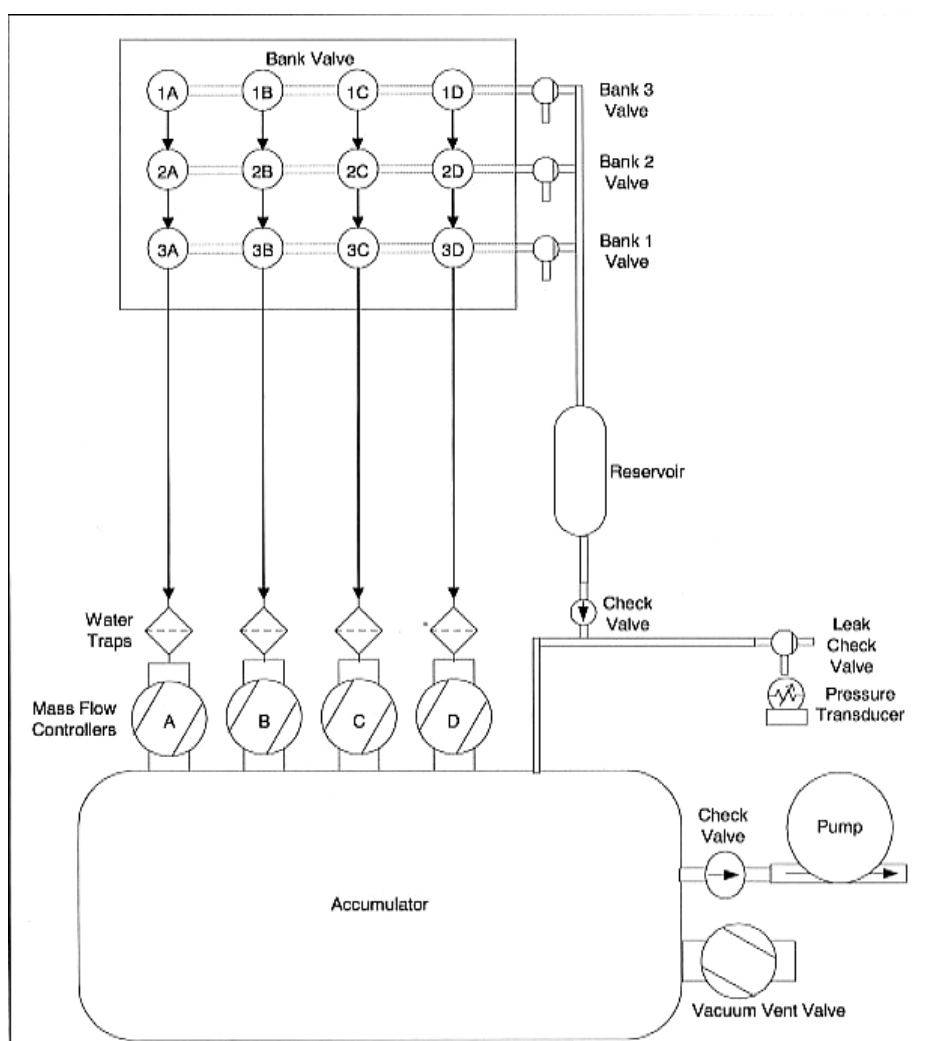
### 2.1 Principe de préparation des échantillons de particules

La fraction PM<sub>10</sub> des particules atmosphériques est prélevée en "semi-parallèle" sur douze filtres. Le préleveur utilisé possède douze voies de prélèvement, mais ne permet de prélever que sur quatre voies de façon simultanée. La stratégie adoptée a été de former trois groupes de prélèvement, chacun constitué de quatre voies, et de prélever de façon séquentielle pendant trois minutes avec chaque groupe. Cette opération a été répétée jusqu'à l'accumulation d'une quantité de particules suffisante pour l'analyse. Afin de vérifier l'homogénéité des échantillons prélevés, huit séries de

prélèvement ont été analysées intégralement à l'Ecole des Mines. Lors de l'exercice de comparaison inter-laboratoires, un filtre de chacun des trois groupes de prélèvement a été conservé et analysé à l'Ecole des Mines de manière à établir une traçabilité de l'homogénéité des filtres.

## 2.2 Description du système de prélèvement

Le préleveur est un système fabriqué par Rupprecht et Patashnick (modèle Speciation 2300). Le graphique 1 présente son schéma fluide. Il possède douze canaux de prélèvement (numérotés de 1A à 3D). Sur chaque canal, il est possible d'adapter une cartouche comprenant un porte-filtre et un impacteur de diamètre de coupure égal à  $10\ \mu\text{m}$  et fonctionnant à un débit nominal de 10 ou 16.9 L/mn. Cette année, nous avons utilisé un débit de 16,9L/mn afin collecter un volume d'air plus important que les années précédentes en un temps plus réduit. Les douze canaux sont reliés à un bloc contenant des électrovannes (Bank Valve). Ce bloc sert de répartiteur de débit: c'est grâce à lui que l'on sélectionne les canaux qui fonctionnent. La régulation du débit est réalisée grâce à quatre régulateurs de débit massique (Mass Flow Controlers). Les régulateurs de débit massique sont reliés à une pompe par l'intermédiaire d'un accumulateur. Comme le préleveur ne possède que quatre régulateurs de débit massique, le nombre de canaux prélevant en parallèle est limité à quatre.



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

Les douze canaux sont répartis en groupes. Un groupe désigne un ensemble de canaux prélevant en parallèle. Il est possible de définir trois groupes de quatre canaux ou quatre groupes de trois canaux ou six groupes de deux canaux ou douze groupes d'un canal. Les canaux d'un groupe fonctionnent en même temps ; par contre, les groupes prélèvent de façon séquentielle.

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

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

### **2.3 Validation de la méthode de prélèvement**

Différents travaux antérieurs ont permis la validation de la méthode de prélèvement (se reporter au rapport LCSQA 2003, 2004 et 2005 pour les détails méthodologiques).

Afin de contrôler l'homogénéité des filtres entre les différents groupes, mais aussi au sein d'un même groupe, nous avons prélevé des séries de douze filtres que nous avons analysés par ICP-MS après une mise en solution par minéralisateur micro-ondes (milieu fermé) à l'aide d'un mélange acide nitrique / eau oxygénée (CEN 14902).

Ces essais avaient été réalisés sur différents médias ; des membranes en nitrate de cellulose et des filtres en fibre de quartz (QMA ou QAT-UP) ; pour différents débits d'échantillonnage (débit nominal de 10 et 16.7 L/mn) et pour des durées de prélèvements variables représentant de 14 à 170 m<sup>3</sup> d'air filtré.

Nous avons notamment vérifié que le prélèvement "semi-séquentiel" n'engendrait pas d'inhomogénéité statistiquement représentative entre les échantillons des différents groupes de prélèvement.

Une répétabilité avait été calculée pour chaque série de prélèvement. Elle englobe à la fois l'inhomogénéité des échantillons et les incertitudes d'analyse. Par conséquent, elle maximise l'incertitude sur l'inhomogénéité des échantillons.

Cette opération de contrôle d'homogénéité des échantillons prélevés nous a permis d'estimer un ordre de grandeur de l'incertitude liée à la non-homogénéité des filtres, confirmé par la suite (inférieure à 8%). Les incertitudes pour le Ni peuvent parfois être plus élevées du fait des quantités assez importantes et variables de ce métal dans les filtres vierges.

La répétabilité sur les filtres en fibre de quartz est sans doute liée à l'influence de la quantité et de l'homogénéité des traces métalliques présentes dans les filtres vierges et est considéré acceptable par rapport aux objectifs de qualité fixés par les directives européennes. Pour un essai sur filtre en quartz QAT-UP avec un débit nominal de 16,7 L /mn (170 m<sup>3</sup> d'air filtré), les écarts dus à la répétabilité sur les mesures restent inférieurs à 5 % de la quantité de métaux qui serait collectée dans 24 m<sup>3</sup> (volume d'air prélevé en 24 h avec un préleveur LVS) d'un air dont les concentrations métalliques seraient égales à la valeur limite (Pb) et aux valeurs cibles (As, Cd, Ni).

Nous avons donc sélectionné les filtres en fibre de quartz QAT-UP (couramment employés par les AASQA) pour réaliser les échantillons de la comparaison 2007.

## 2.4 Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison

Quatre séries de prélèvements ont été réalisées afin de fournir les échantillons de l'exercice de comparaison. Chaque laboratoire a reçu quatre filtres chargés de particules ainsi que 10 filtres vierges afin qu'ils puissent déterminer leurs limites de détection méthodologiques. La durée de prélèvement pour chaque série de filtre a été de 21 jours, correspondant à un volume d'air prélevé d'environ 172 m<sup>3</sup> par filtre. Les teneurs en métaux sont représentatives de celles d'un site urbain de fond.

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

Les filtres analysés à l'Ecole des Mines ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé selon la norme CEN 14902. Les résultats obtenus sont exprimés dans les tableaux 2 à 5. Chaque tableau présente les concentrations en un élément. Chaque ligne correspond à un prélèvement. Les résultats présentés sont exprimés après soustraction des concentrations obtenues lors de l'analyse de filtres vierges. Les trois premières colonnes présentent les résultats d'analyses en ng/filtre. Les colonnes suivantes montrent quelques statistiques: la moyenne, le coefficient de variation et la répétabilité. Comme pour les tests préliminaires d'homogénéité, la répétabilité a été calculée en utilisant l'écart type des concentrations élargi à l'aide du coefficient de Student bilatéral ( $t = 4,3$ ) avec un risque  $\alpha = 5\%$ .

**Tableau 2 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – As**

	Concentration ambiante ng/m <sup>3</sup>	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	1,0	173	166	192	177	7,6%	58
Prélèv. 2	1,2	207	205	209	207	1,0%	9
Prélèv. 3	0,7	120	129	129	126	4,2%	23
Prélèv. 4	0,4	80	66	79	75	10,9%	35

**Tableau 3 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Cd**

	Concentration ambiante ng/m <sup>3</sup>	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	0,5	81	73	84	79	7,7%	26
Prélèv. 2	0,6	102	106	115	108	6,2%	29
Prélèv. 3	0,4	60	61	65	62	4,2%	11
Prélèv. 4	0,2	35	31	35	34	6,9%	10

**Tableau 4 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Ni**

	Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	2,8	460	465	525	483	7,5%	156
Prélèv. 2	4,4	720	765	764	750	3,4%	109
Prélèv. 3	3,3	547	585	555	562	3,6%	88
Prélèv. 4	2,2	616	367	388	377	3,9%	64

**Tableau 5 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Pb**

	Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	17,1	2887	2754	3164	2935	7,1%	899
Prélèv. 2	18,2	3081	3124	3192	3132	1,8%	240
Prélèv. 3	11,0	1813	1891	1969	1891	4,1%	334
Prélèv. 4	6,8	1249	1104	1157	1170	6,3%	316

Les résultats obtenus en terme d'homogénéité sont satisfaisants :

- les écarts de concentrations entre les différents groupes sont faibles,
- le coefficient de variation obtenu pour chaque élément (globalement <8%) est similaire aux tests préliminaires et aux années précédentes.

## 2.5 Préparation de la solution de minéralisation à partir de filtres (Ech 4) pour l'exercice de comparaison

Pour simuler au mieux une analyse réelle, cette solution a résulté de la minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières issues de filtres impactés (atmosphère urbaine). Deux prélèvements successifs de 12 filtres en fibre de quartz (QAT-UP) à l'aide d'un Partisol 2300 ont été effectués. Un des filtres de chaque prélèvement a été analysé à l'EMD pour s'assurer de la quantité suffisante de métaux contenus sur les poussières impactées et 22 filtres ont été envoyés au LNE pour minéralisation puis analyse. Les analyses ont été réalisées précisément par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajouts dosés (As) par ICP-MS.

Une première analyse a conduit le LNE à doper légèrement la solution finale afin de respecter les valeurs cibles fixées par l'EMD pour ces quatre métaux. Un litre de solution a ainsi été préparé puis réparti dans des flacons en polypropylène Nalgène de 50mL et transmis aux laboratoires.

## 2.6 Préparation de la solution synthétique (Ech 3) de l'exercice de comparaison

De l'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée (HNO<sub>3</sub> à 2 %) a été dopée par des ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté. Un litre de solution a ainsi été préparé puis réparti dans des flacons en polypropylène Nalgène de 50mL.

## 3 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Neuf laboratoires sur dix (y compris l'Ecole des Mines de Douai) ont finalement participé à l'exercice de comparaison. Ce chapitre donne un bref aperçu des

techniques et méthodes qu'ils utilisent et des performances analytiques affichées en termes de limites de détection définies ci-dessous.

La limite de détection analytique (LDa) est définie comme trois fois l'écart type de l'analyse moyenne de dix solutions composées de la matrice des échantillons.

La limite de détection méthodologique (LDm) est définie comme trois fois l'écart type de l'analyse moyenne de dix minéralisations de filtres vierges en quartz.

### 3.1 Atmo Picardie

Associé aux AASQA : Atmo Picardie

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée (8 : 2)

Technique d'analyse : Absorption atomique four graphite

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LDm (ng/filtre)</b>		11		25
<b>LDa (ng/L)</b>		88		375

### 3.2 Carso LSEHL

Associé aux AASQA : impliquées dans le réseau MERA, Air Languedoc Roussillon, Coparly, Giersa, Aremartois

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LDm (ng/filtre)</b>	1,1	0,5	279	21
<b>LDa (ng/L)</b>	4	2	20	11

### 3.3 IANESCO Chimie

Associé aux AASQA : Air Pays de Loire, Atmo Poitou-Charentes, Air Com, Atmo Nord-Pas de calais, Atmo Auvergne.

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : Absorption atomique four graphite

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LDm (ng/filtre)</b>	9,4	1,7	55	35
<b>LDa (ng/L)</b>	9	8	135	240

### 3.4 LUBW (ex UMEG)

Associé aux AASQA : Bundesland Baden-Wurttemberg

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, acide fluorhydrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS, avec standard interne Rh, Lu

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LDm (ng/filtre)</b>	3,4	1,3	32	16
<b>LDa (ng/L)</b>	61	6,5	108	180

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

Associé aux AASQA : Airparif

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée, eau ultra pure (4:1:5)

*Technique d'analyse* : Absorption atomique four graphite

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>LDm (ng/filtre)</b>	4,3	17	200	56
<b>LDa (ng/L)</b>	259	50	1312	342

### 3.6 Laboratoire de Rouen

*Associé aux AASQA* : Air Normand, ATMOSF'air, Bourgogne Centre

*Type de chauffage* : Blocs chauffants milieu ouvert sous hotte

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

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

*Technique d'analyse* : Absorption atomique four graphite et Fluorescence atomique avec génération d'Hydrures pour As

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>LDm (ng/filtre)</b>	1,4	0,7	2,8	4,4
<b>LDa (ng/L)</b>	50	60	217	389

### 3.7 Laboratoires des Pyrénées:

*Associé aux AASQA* : AIRAQ

*Type de chauffage* : Blocs Chauffants en milieu fermé

*Mélange acide* : Acide nitrique, eau oxygénée

*Technique d'analyse* : ICP-MS

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>LDm (ng/filtre)</b>	11	3,5	20	214
<b>LDa (ng/L)</b>	198	14	114	375

### 3.8 MicroPolluants Technologie

*Associé aux AASQA* : AERFOM, AIRLOR, ATMO Champagne Ardennes, LIG'AIR, ASQAB, AIR BREIZH, AIRLOR

*Type de chauffage* : Micro-ondes milieu fermé

*Mélange acide* : Acide nitrique, eau oxygénée (7:1)

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

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>LDm (ng/filtre)</b>	4,5	0,4	49	6,7
<b>LDa (ng/L)</b>	26	6,1	22	12

### 3.9 Ecole des Mines de Douai

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

*Mélange acide* : Acide nitrique, eau oxygénée (8:2)

*Technique d'analyse* : ICP-MS

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>LDm (ng/filtre)</b>	0,9	0,5	31	11
<b>LDa (ng/L)</b>	3,3	0,7	8,3	2,2

Dans la suite de ce rapport, les résultats sont présentés de façon anonyme par un code (Lx) qui a été attribué de façon aléatoire à chaque laboratoire. Par série, un des trois filtres analysés par l'Ecole des Mines a été choisi de manière aléatoire et inclus dans l'exploitation au même titre que les résultats des autres laboratoires.

## 4 RESULTATS DE LA COMPARAISON

### 4.1 Présentation des résultats sur filtres

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

#### 4.1.1 Analyse des filtres vierges

Le tableau suivant présente les concentrations moyennes en métaux mesurées par chaque laboratoire dans les dix filtres vierges en quartz fournis.

**Tableau 6 : Concentrations moyennes en métaux dans les filtres vierges (ng/filtre)**

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L9	L10
<b>As</b>	0,3	3,6	2,4	2,2	<50	-1,2		2,2	-0,1
<b>Cd</b>	0,1	2,0	0,1	1,2	<5	7,1	5,3	5,9	0,1
<b>Ni</b>	110,5	62,3	31,7	16,3	29,0	74,5		166,6	30,8
<b>Pb</b>	5,8	8,6	7,4	6,1	<50	24,5	28,3	30,2	2,9

Pour cet exercice, des filtres Pall QAT-UP d'un même lot homogène, ont été utilisés. L'hétérogénéité observée résulte donc en majeure partie de paramètres associés à la minéralisation et à l'analyse des filtres mises en place dans chaque laboratoire.

Quatre laboratoires obtiennent des valeurs moyennes de blancs inférieures à leurs LDm pour tous les éléments, trois autres pour au moins un élément (As ou Cd). Seul deux laboratoires présentent des valeurs de blancs en Ni pouvant poser problèmes au regard des concentrations à mesurer dans les échantillons. Contrairement aux années précédentes, l'utilisation de l'acide fluorhydrique induisant une mise en solution de l'intégralité de la matrice du filtre ne semble pas en être la cause.

Les valeurs de blancs fournies par le laboratoire L5 en As sont de l'ordre de grandeur des concentrations mesurées dans les échantillons mais n'ont pas été déterminées avec précision car proche de leur LDm.

Les différences de concentrations métalliques mesurées dans les filtres vierges nous conduiront par la suite à considérer les résultats sur les échantillons de poussière en utilisant les concentrations corrigées par soustraction des teneurs moyennes des filtres vierges, lorsqu'elles sont détectées.

#### 4.1.2 Comparaison des limites de détection méthodologique

Les limites de détection basées sur la mesure répétée des dix filtres vierges en quartz sont très variables en fonction des méthodes de minéralisation et d'analyse, de la qualité des réactifs, des conditions opératoires et de l'expérience de l'analyste.

**Tableau 7 : Limites de détection méthodologiques (ng/filtre)**

LDm ng/filtre	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L9	L10	Moyenne	Ecart type
<b>As</b>	1.1	4.5	9.4	1.4	10.5	4.3		3.4	0.9	<b>4.4</b>	<b>3.7</b>
<b>Cd</b>	0.5	0.4	1.7	0.7	3.5	16.7	11.4	1.3	0.5	<b>4.1</b>	<b>5.9</b>
<b>Ni</b>	279.1	48.8	54.9	2.8	19.5	200.1		32.1	31.4	<b>83.7</b>	<b>99.9</b>
<b>Pb</b>	21.4	6.7	34.5	4.4	21.0	55.7	24.9	16.5	11.3	<b>21.8</b>	<b>15.8</b>



Elles sont cependant très inférieures aux limites de détection préconisées par la norme EN 14902 (10% de la valeur cible ou limite). Il est donc envisageable d'exiger de la part des principaux laboratoires prestataires de garantir des LDm plus basses que celle requises par la norme. Il est ainsi proposé dans le cadre du GT national « Polluants de la 4<sup>ème</sup> directive fille et plomb » d'exiger des LDm et LQm plus basses qui permettraient de limiter le nombre de valeurs non définies car non quantifiables.

**Tableau 8 : Limites de détection et de quantification méthodologiques exigibles proposées par le GT « Polluants de la 4<sup>ème</sup> directive fille et plomb »**

	As	Cd	Ni	Pb
<b>LD méthode (ng/m<sup>3</sup>)</b>	0.06	0.05	0.40	0.30
<b>LD méthode (ng/filtre)</b>	10	8	65	50
<b>LQuantification (ng/filtre)</b>	30	25	200	150

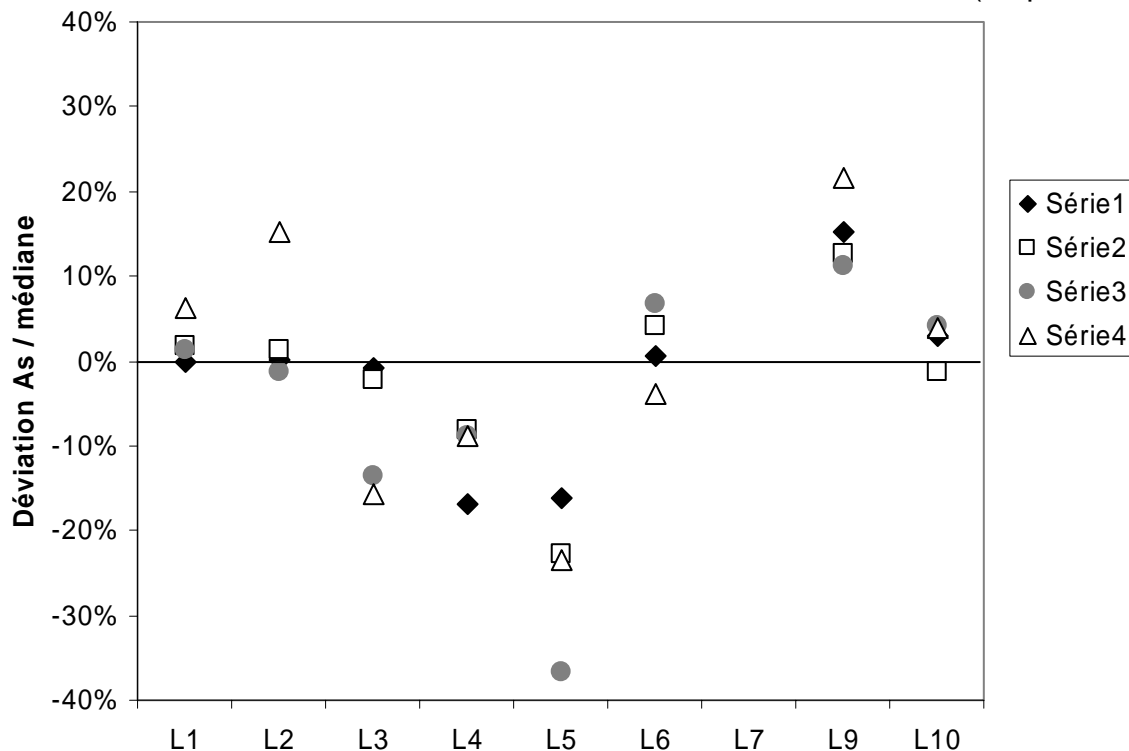
Des explications plus détaillées à ce sujet sont disponibles dans le projet de guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant (2007).

Sur la base des LDm obtenues lors de cet exercice, les laboratoires L2, L3, L4, L5, L9 et L10 seraient capables de répondre à ces nouvelles exigences, les laboratoires L1 et L6 étant éliminés uniquement à cause du Ni.

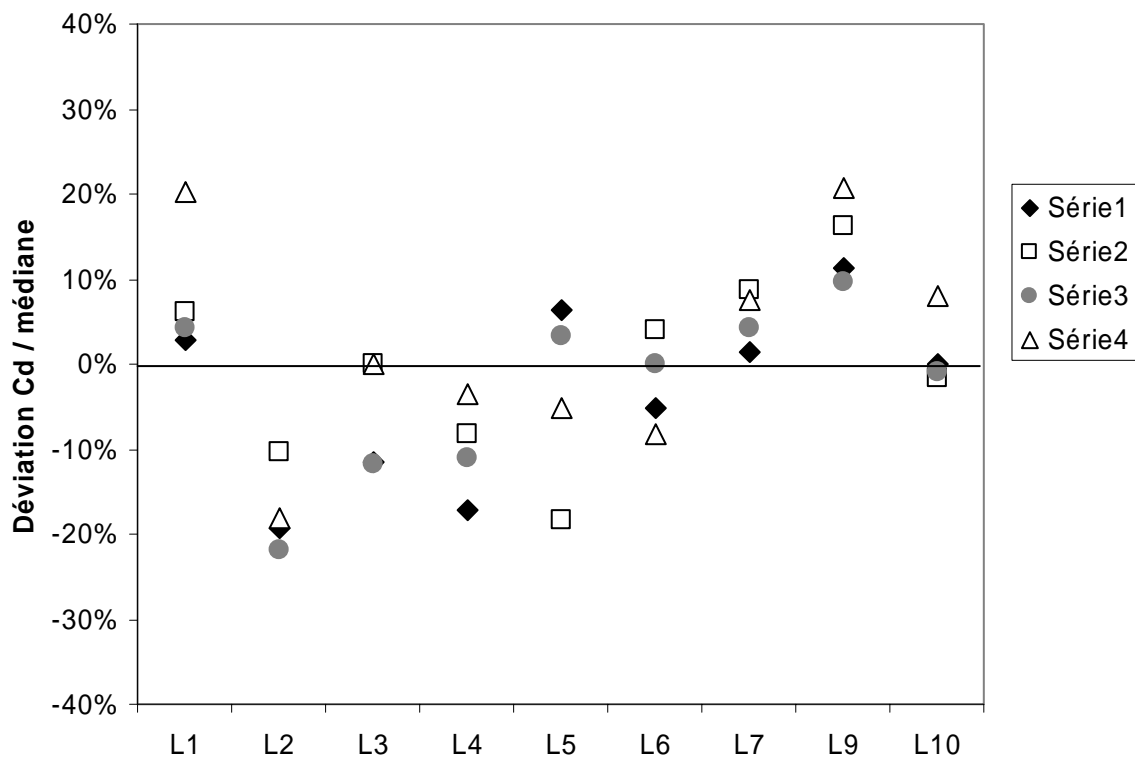
#### 4.1.3 Analyse des filtres chargés

##### 4.1.3.1 Analyse sous forme de déviation en % par rapport à la médiane

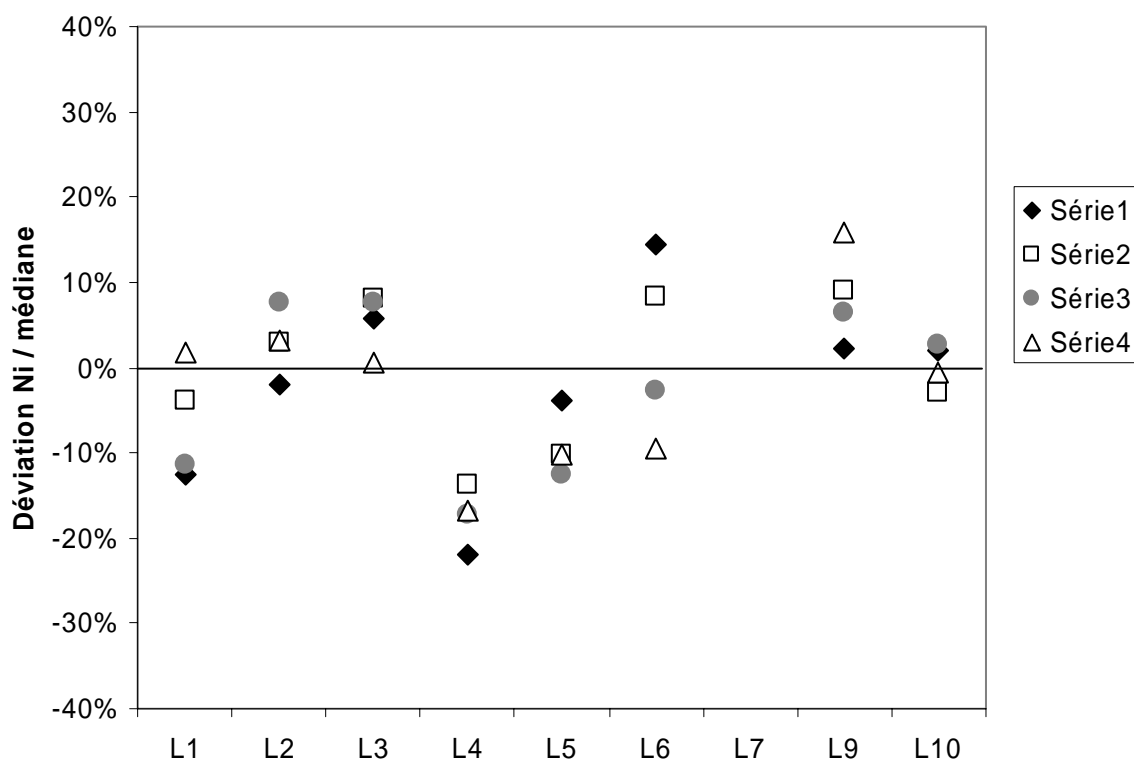
Les résultats sont présentés ici sous forme d'écart relatif par rapport à la médiane de l'ensemble des valeurs de chaque laboratoire. Nous avons reporté le critère de qualité recommandé par la norme EN 14902 (40% pour As, Ni et Cd ; 25% pour Pb) afin de faire ressortir les éventuelles valeurs en dehors de l'incertitude tolérée (en pointillés).



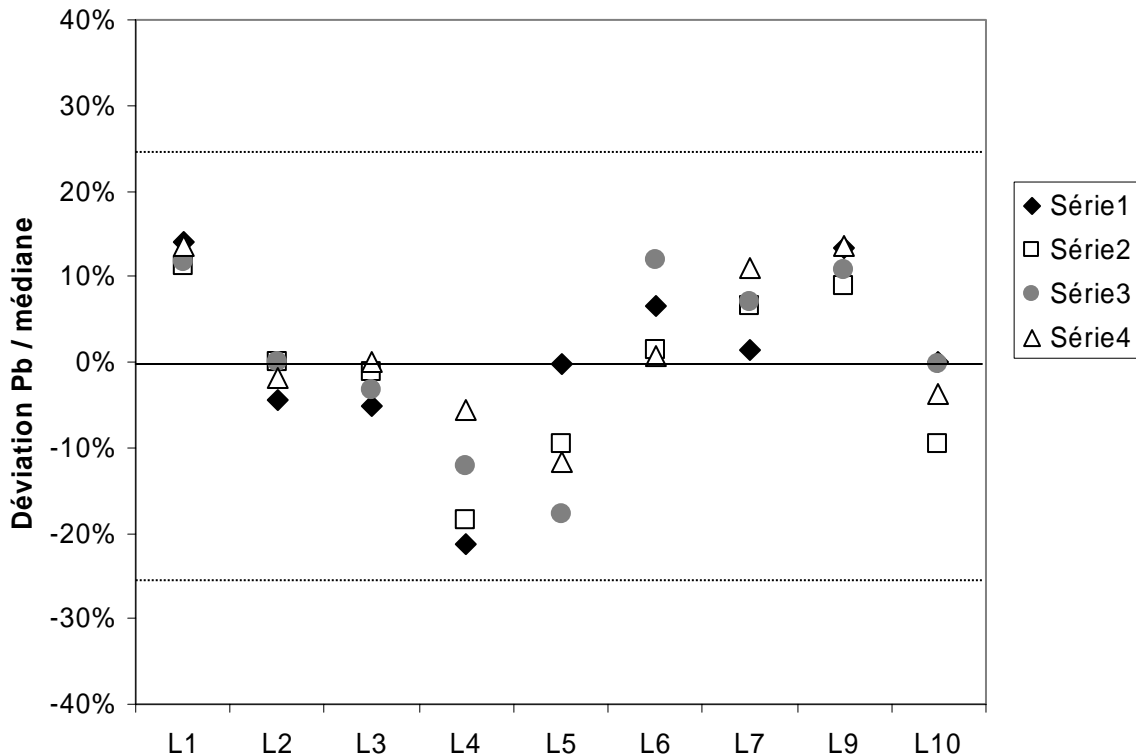
**Graphique 2 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – As**



Graphique 3 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – Cd



Graphique 4 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – Ni



**Graphique 5 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – Pb**

Avec cette première approche, l'ensemble des laboratoires présentent des résultats compris dans la gamme des critères de qualité (25 % pour le Pb et 40% pour As, Cd, Ni) définis par rapport aux valeurs cibles de la 4<sup>ème</sup> Directive. A noter que le laboratoire L7 n'a pas fourni de valeur pour l'As et le Ni.

Nous nous proposons de montrer les résultats en intégrant directement l'incertitude des mesures sous forme d'un Z-score, afin de pouvoir les comparer aux résultats des années précédentes.

#### 4.1.3.2 Analyse sous forme de Z-score

Le principe de ce test est basé sur l'hypothèse que les résultats fournis par l'ensemble des laboratoires suivent une loi normale. Les résultats de chaque laboratoire sont transformés suivant la formule ci-dessous :

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

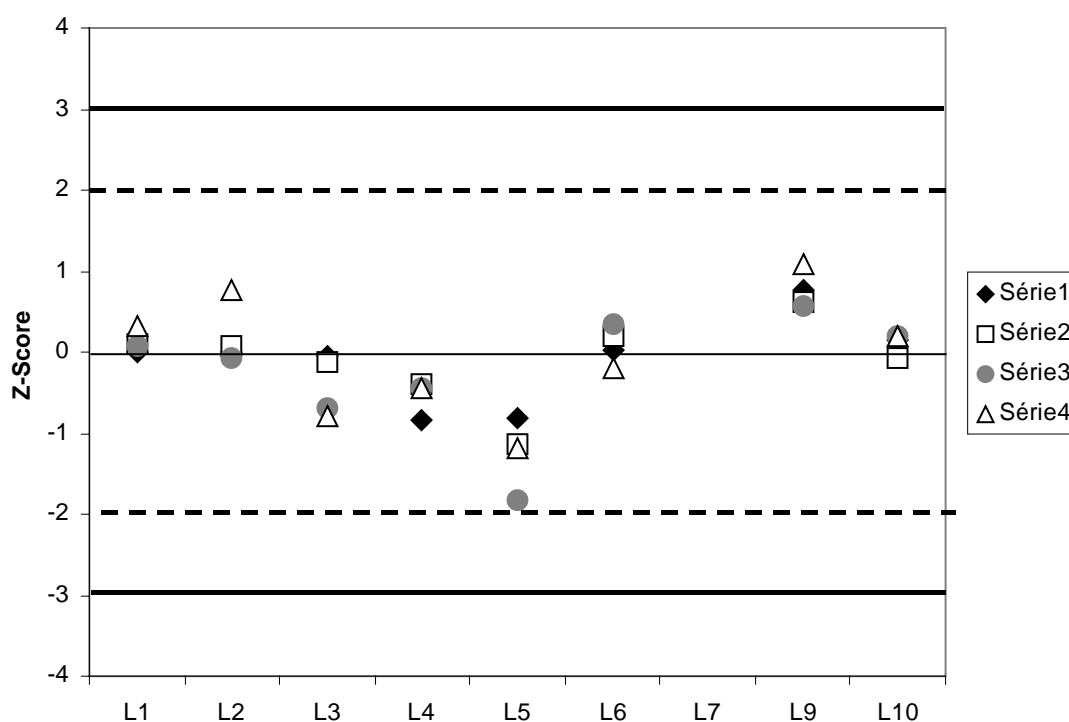
où Z est le résultat transformé,  
 $X_{LAB}$  est le résultat du laboratoire,  
 $X_{REF}$  est la valeur de référence ou encore l'estimation de la valeur vraie,  
 S est l'unité d'écart qui est une estimation de l'écart type associé à l'incertitude sur les mesures

Suivant la loi normale, 95% des Z-score doivent être compris entre -2 et 2 ; 99,7% entre -3 et 3. Les valeurs sortant de l'intervalle [-3, 3] sont considérées comme non satisfaisantes. Les valeurs comprises dans les intervalles [-3, -2] et [2, 3] sont jugées acceptables, mais sujettes à caution. Si un laboratoire possède plusieurs valeurs dans

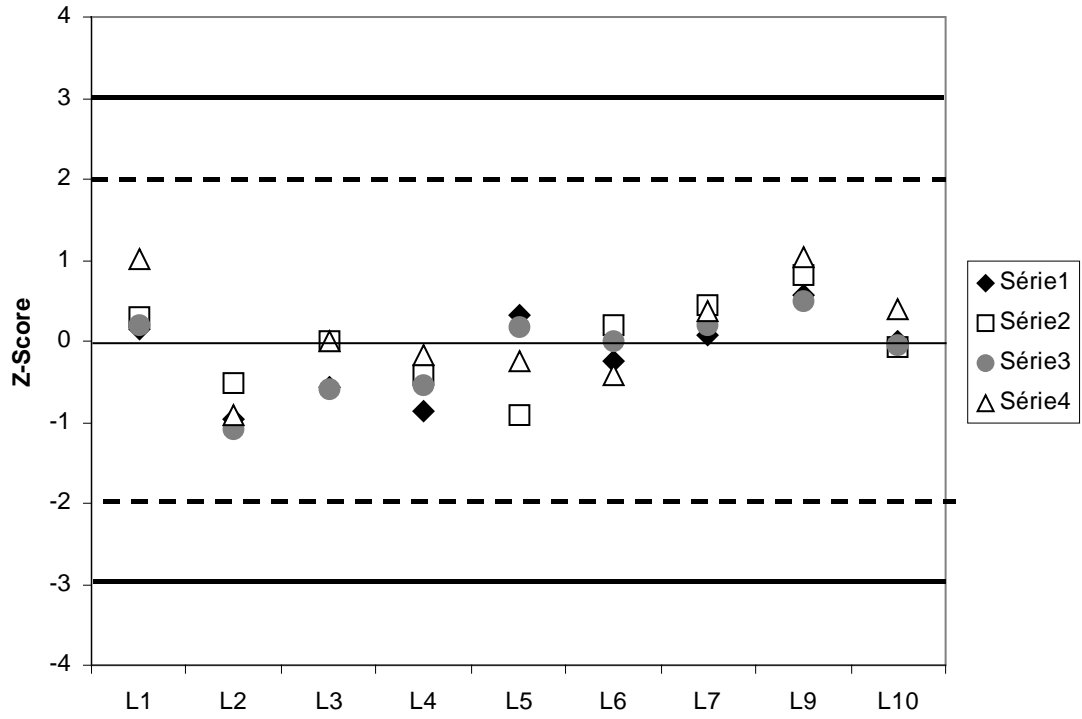
ces intervalles, la maîtrise de son procédé d'analyse est probablement non satisfaisante.

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

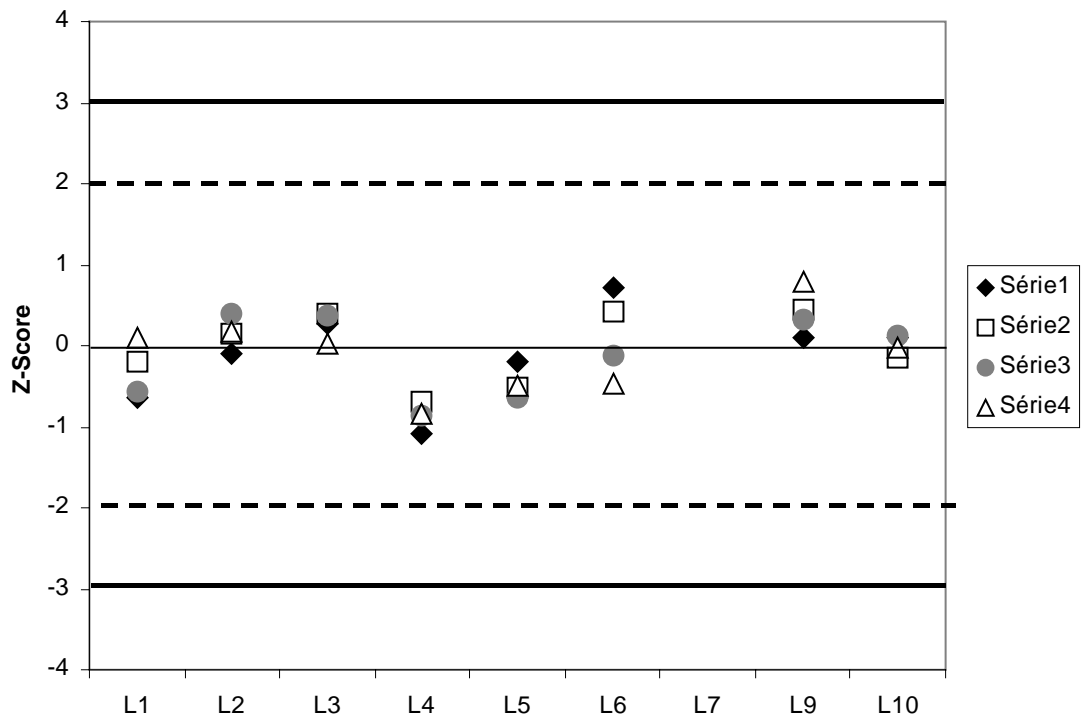
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 6 à 9 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



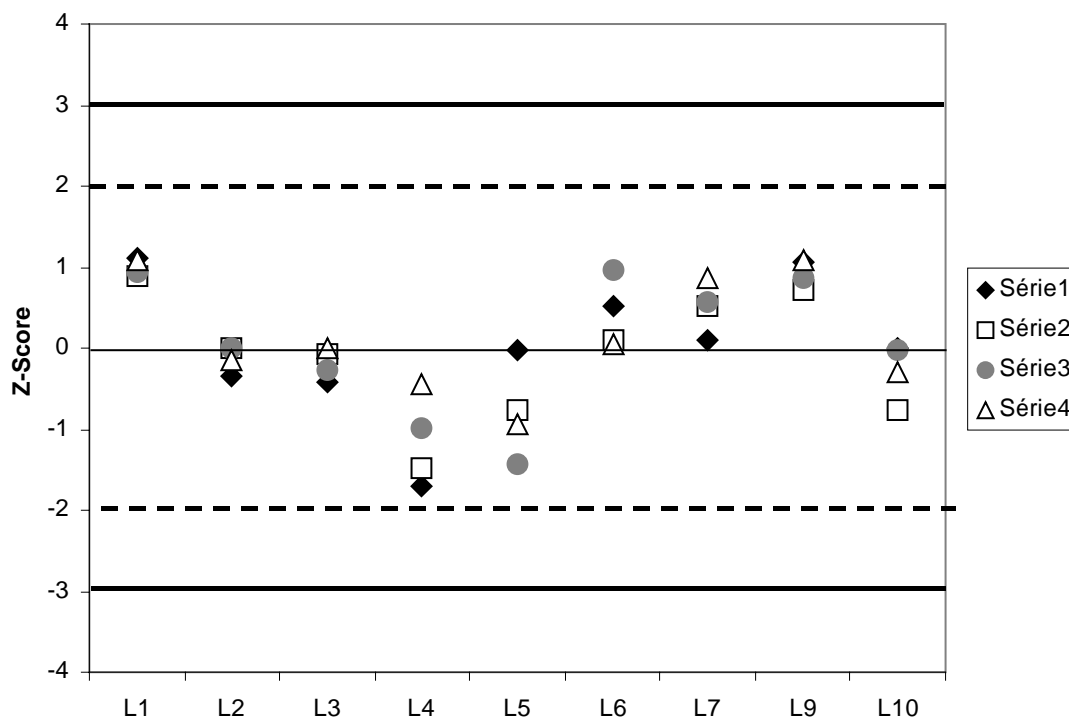
**Graphique 6 : Z-scores des laboratoires – As**



**Graphique 7 : Z-scores des laboratoires – Cd**



**Graphique 8 : Z-scores des laboratoires – Ni**



**Graphique 9 : Z-scores des laboratoires – Pb**

Nous commenterons ci-après les résultats obtenus laboratoire par laboratoire.

Laboratoire L1 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre  $-2$  et  $2$ . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L2 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre  $-2$  et  $2$ . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L3 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre  $-2$  et  $2$ . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L4 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre  $-2$  et  $2$ . Il semble cependant présenter un léger biais négatif systématique pour tous les éléments avec des Z-scores parfois proches de  $-2$ . Le processus reste toutefois maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L5 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre  $-2$  et  $2$ . Pour l'As et le Pb, des Z-scores sont parfois proches de  $-2$ . Le processus reste toutefois maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration. Cela pourrait s'expliquer pour l'As par des valeurs de concentrations dans les échantillons assez proches de la limite de détection méthodologique du laboratoire.

Laboratoire 6 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre  $-2$  et  $2$ . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 7 : Ce laboratoire n'a pas fourni de valeurs en As et Ni. Il présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour le Cd et le Pb. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration pour ces deux éléments.

Laboratoire 9 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 10 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Afin d'obtenir un point de vue différent et indépendant des contraintes réglementaires, nous avons réalisé un test Z-score sans prendre en compte les objectifs de qualité des directives. Pour ce faire, nous avons utilisé l'écart type des concentrations moyennes évalué à l'aide des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires comme unité d'écart. Les résultats de ce test sont présentés en annexe 2.

## **4.2 Présentation des résultats pour la solution étalon**

### **4.2.1 Principe des essais**

Afin d'évaluer les incertitudes liées à la partie mesure proprement dite, le LNE a eu la charge de produire deux solutions certifiées en As, Cd, Ni et Pb, l'une résultante de la minéralisation de filtres impactés avec des teneurs correspondantes à  $\approx 10\%$  des valeurs cibles de la directive (correspondant à la limite de détection préconisée par la directive 2004/107/CE) pour un prélèvement hebdomadaire (identification de l'échantillon : Ech4) et l'autre synthétique, dopée en ces 4 éléments avec des teneurs plus faibles d'un facteur 5 environ (identification de l'échantillon : Ech3).

### **4.2.2 Détermination des valeurs de référence des solutions étalons par le LNE**

Elles ont été déterminées sur les lots de 1 litre. La dilution isotopique par ICP/MS a été mise en œuvre pour l'analyse du cadmium, nickel et plomb et la méthode des ajouts dosés pour le cas de l'arsenic. Ces deux méthodes ont été décrites dans un précédent rapport d'activité LCSQA 2005.

Pour chaque élément, quatre déterminations ont été effectuées. La moyenne est prise pour valeur de référence.

Pour chacune des méthodes employées, l'incertitude finale est établie en regard du guide NF ENV 13005 pour l'expression des incertitudes de mesures, GUM. Le facteur d'élargissement est pris égal à 2, ( $k = 2$ ), tableau 9.

**Tableau 9: Valeurs de référence pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb dans les solutions étalons**

Elément	As	Cd	Ni	Pb
Solution de minéralisation ECH 4 Valeur de référence en µg/l	2,16 ± 0,23	1,496 ± 0,024	8,49 ± 0,15	201,38 ± 0,71
Solution synthétique ECH 3 Valeur de référence en µg/l	0,458 ± 0,034	0,330 ± 0,002	1,420 ± 0,041	37,00 ± 0,14

### 4.2.3 Résultats de la comparaison interlaboratoires

#### 4.2.3.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires

Neuf laboratoires ont participé à cette campagne. Deux techniques instrumentales ont été utilisées : cinq ont utilisé la spectrométrie de masse (ICP/MS) et quatre l'absorption atomique four (GF-AAS).

Les laboratoires ont tous effectué les analyses sur trois jours avec 3 répétitions à chaque fois.

#### 4.2.3.2 Tests de répétabilité journalière

Il a tout d'abord été vérifié que la répétabilité d'un laboratoire est homogène sur les 3 jours d'analyse. Les écarts types de répétabilité journaliers sont comparés avec le test de Cochran. Pour chaque élément, 8 laboratoires présentent une répétabilité homogène d'un jour à l'autre. Ainsi une répétabilité moyenne a été calculée pour chaque laboratoire.

**Tableau 10: répétabilité relative journalière des laboratoires**

Laboratoires	Ech 3 s <sub>r</sub> moyen				Ech 4 s <sub>r</sub> moyen			
	As	Cd	Ni	Pb	As	Cd	Ni	Pb
L1	3 %	2 %	Pas homogène	Pas homogène	2	3 %	2 %	2 %
L2	20 %	6 %	9 %	1 %	4	7 %	9 %	1 %
L3	6 %	1 %	3 %	1 %	3	1 %	1 %	1 %
L4	6 %	5 %	9 %	1 %	2	2 %	2 %	1 %
L5	10 %	13 %	3 %	2 %	4	3 %	1 %	1 %
L6	11 %	2 %	42 %	1 %	2	1 %	5 %	1 %
L7	---	8 %	---	1 %	---	2 %	---	4 %
L9	13 %	5 %	3 %	2 %	4	2 %	1 %	1 %
L10	6 %	2 %	2 %	1 %	6	5 %	6 %	6 %

La répétabilité journalière est parfois plus forte pour l'Ech 3 dont les teneurs plus faibles sont plus proches des LDA des laboratoires.



L'effet jour a aussi été analysé en réalisant une analyse de variance sur les données individuelles. Il existera un effet jour si l'écart entre les moyennes inter- et intra-journalière est supérieur à la répétabilité intra jour. Cette analyse de la variance a été réalisée sur l'Ech 3 et Ech 4.

**Tableau 11: Effet jours sur les Ech 3 et Ech 4**

Effet jours Laboratoires	Ech 3				Ech 4			
	As	Cd	Ni	Pb	As	Cd	Ni	Pb
L1	oui	oui					oui	
L2				oui				oui
L3	oui	oui	oui	oui	oui		oui	
L4		oui			oui			oui
L5		oui		oui	oui	oui		oui
L6								
L7	---	oui	---	oui	---	oui	---	oui
L9		oui	oui					oui
L10								

Il n'existe pas systématiquement un effet jours pour l'analyse de ces échantillons. Cela dépend de l'élément et du laboratoire : le laboratoire L3 présente un effet jours pour tous les éléments et le cadmium y est plus sensible. Un effet jours est visible sur les résultats du laboratoire L6 pour l'As et Ni mais il est statistiquement masqué par une répétabilité journalière élevée en raison des teneurs faibles de l'Ech 3 proches de ses LDa .

#### 4.2.3.3 Tests de répétabilité et de reproductibilité

La répétabilité et la reproductibilité de la méthode ont été estimées sur les moyennes journalières. Deux méthodes ont été utilisées : l'une suivant le traitement classique selon la partie 2 de la norme 5725 et l'autre avec les méthodes robustes de la partie 5, algorithme A.

Les moyennes des moyennes journalières et leurs écart types exprimées en ng/ml sont représentés pour chaque laboratoire, tableaux 12, 13, 14 et 15 :

**Tableau 12 : moyennes Ech 3**

Laboratoires	As	Cd	Ni	Pb
L1	0.5423	0.3723	1.2133	38.3653
L2	0.5360	0.3333	1.5060	35.0570
L3	0.3417	0.3270	1.7283	39.3377
L4	0.5143	0.2753*	1.2967	36.7057
L5	0.4857	0.3490	1.4900	37.3557
L6	0.4403	0.3623	0.7273	37.2433
L7	-	0.3343	-	36.1583
L9	0.4687	0.2607*	1.2037	36.4017
L10	0.4790	0.3503	1.2577	34.7260

**Tableau 13 : écart types Ech 3**

Laboratoires	As	Cd	Ni	Pb
L1	0.0408	0.0157	0.0980	1.4776
L2	0.0755	0.0530	0.1419	0.9317
L3	0.0617	0.0157	0.1050	0.6166
L4	0.0462	0.0293	0.1636	0.3232
L5	0.0150	0.0191	0.0361	0.1897
L6	0.0712	0.0152	0.2156	1.4676
L7	-	0.0595	-	4.7114**
L9	0.0199	0.0264	0.1452	0.6951
L10	0.0036	0.0134	0.0081	0.0754

Tableau 14 : moyennes Ech 4

Laboratoires	As	Cd	Ni	Pb
L1	2.414	1.613	8.749	203.24
L2	1.955	1.340	8.308	193.38
L3	2.195	1.470	9.393	201.77
L4	2.136	1.445	8.438	203.02
L5	-	1.498	7.040	185.71
L6	2.511	1.696	8.181	210.00
L7	-	1.570	-	-
L9	2.403	1.560	8.989	200.24
L10	2.434	1.621	8.599	192.02

Tableau 15 : écart types Ech 4

Laboratoires	As	Cd	Ni	Pb
L1	0.0942	0.0350	0.3954	1.8919
L2	0.1120	0.0180	0.6785	6.9592
L3	0.1746	0.0100	0.1340	1.4171
L4	0.1639	0.0236	0.1971	3.8003
L5	-	0.0306	0.0118	2.1679
L6	0.1848	0.0794	0.1549	9.1430
L7	-	0.0762	-	-
L9	0.1256	0.0403	0.1736	7.9133
L10	0.1617	0.0954	0.2479	3.7846

#### 4.2.3.4 Dépouillement 5725-2

La moyenne générale est la moyenne des moyennes de tous les laboratoires obtenues sur les 3 jours. Les écarts types de répétabilité ( $S_r$ ) et reproductibilité ( $S_R$ ) s'expriment à partir des équations suivantes :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{p}} \quad \text{et} \quad S_R = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum (\bar{y}_i - m)^2 + \frac{n-1}{n} S_r^2} = \sqrt{S_L^2 + S_r^2}$$

avec  $p$  = nombre de laboratoires après les tests de Cochran et Grubbs et  $n$  = nombre de répétitions des mesures.

La limite de répétabilité,  $r$ , représente la valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence de deux résultats d'essais obtenus dans des conditions de répétabilité :  $r = 2.8 \times S_r$

De même pour la limite de reproductibilité  $R = 2.8 \times S_R$

#### Solution synthétique, Ech 3

Tableau 16 : Ech 3 statistique 5725-2

Niveaux	Nombre de labos participants	Moyenne générale $m$	écart-type répétabilité $S_r$	écart-type reproductibilité $S_R$	$r$	$R$	$r/m$ (en %)	$R/m$ (en %)
Cd	9	0.33	0.03	0.05	0.09	0.13	27	39
As	8	0.48	0.05	0.08	0.14	0.21	29	44
Ni	8	1.30	0.13	0.31	0.37	0.88	28	67
Pb	8	36.90	0.88	1.71	2.47	4.79	7	13

Le laboratoire L7 a été éliminé en raison d'une variance aberrante lors du dosage du plomb. La valeur de répétabilité représente environ 30 % de la moyenne pour l'analyse du Cd, As et Ni en raison des teneurs faibles de cet échantillon et 10 % pour

le Pb. Il existe un effet laboratoire pour tous les éléments de l'ordre de 10 à 15 % pour As, Cd, Pb et 40 % pour Ni.

#### **Solution de minéralisation, Ech 4**

**Tableau 17 : Ech 4 statistique 5725-2**

Niveaux	Nombre de labos participants	Moyenne générale m	écart-type répétabilité S <sub>r</sub>	écart-type reproductibilité SR	r	R	r/m (en %)	R/m (en %)
Cd	9	1.53	0.05	0.12	0.15	0.33	10	21
As	7	2.27	0.15	0.22	0.42	0.61	18	27
Ni	8	8.46	0.31	0.74	0.88	2.07	10	24
Pb	8	198.60	5.40	8.81	15.13	24.67	8	12

Le laboratoire L7 est éliminé en raison d'une variance trop élevée pour l'analyse du plomb. Pour le Cd, Ni et Pb les valeurs de répétabilité représentent 10 % de la valeur moyenne, 18 % pour l'As. Il y a un effet inter laboratoire mais moins important, de l'ordre de 10 %, que pour l'échantillon, REch 3, notamment pour le plomb < 5 %.

#### **4.2.3.5 Dépouillement 5725-5**

Un traitement statistique robuste a également été fait. Il n'est pas représenté dans ce rapport car les résultats de cette campagne diffèrent peu du traitement classique 5725-2 en raison du faible nombre de valeurs éliminées.

#### **4.2.3.6 Comparaison aux valeurs de référence LNE**

Les moyennes et les incertitudes types, S<sub>R</sub>, de l'ensemble des laboratoires sont comparées aux valeurs de référence du LNE. Des écarts normalisés sont calculés pour les dosages des quatre éléments dans les Ech3 et Ech 4, Tableaux 20 et 21.

L'écart normalisé se détermine par :

$$E_N = \left| \frac{X_{ref} - X_{lab}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}} \right| < 2$$

L'incertitude type des laboratoires, u<sub>lab</sub>, est déterminée à l'aide de la norme ISO 5725 partie 6 (comparaison de méthode alternative à des valeurs certifiées). Elle est déterminée par l'écart type sur la moyenne et exprimée par la formule suivante :

$$u_{lab} = \sqrt{\frac{S_L^2}{p} + \frac{S_r^2}{n * p}}$$

avec  $p$  = nombre de laboratoires participants et  $n$  = nombre de mesures par laboratoire ( $n = 3$ )

**Tableau 18 : écarts normalisés Ech 3**

Elément	Arsenic ( $\mu\text{g/l}$ )		Cadmium ( $\mu\text{g/l}$ )		Nickel ( $\mu\text{g/l}$ )		Plomb ( $\mu\text{g/l}$ )	
	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE
<b>Ech 3</b>								
Moyenne	0.483	0.458	0.331	0.330	1.30	1.420	36.90	37.00
Incertitude type	0.02	0.017	0.01	0.001	0.10	0.021	0.52	0.07
Ecart normalisé	En = 1.25		En # 0		En = 1.20		En = 0.2	

**Tableau 19 : écarts normalisés Ech 4**

Elément	Arsenic ( $\mu\text{g/l}$ )		Cadmium ( $\mu\text{g/l}$ )		Nickel ( $\mu\text{g/l}$ )		Plomb ( $\mu\text{g/l}$ )	
	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE
<b>Ech 4</b>								
Moyenne	2.27	2.16	1.53	1.496	8.46	8.49	198	201.38
Incertitude type	0.06	0.12	0.35	0.012	0.23	0.075	2.5	0.36
Ecart normalisé	En = 0.85		E n = 0.1		En = 0.13		En = 1.2	

Il n'y a pas de différences significatives entre les valeurs assignées, moyennes, et les valeurs de référence fournies par le LNE quelque soit l'élément et l'échantillon analysés,  $En < 2$  (avec un niveau de confiance de 95 %). On peut donc conclure à l'absence de biais.

#### 4.2.3.7 Résultats obtenus

Les dispersions relatives des laboratoires par rapport aux références LNE sont indiquées dans le Tableau 20.

**Tableau 20 : écarts relatifs des laboratoires par rapport aux valeurs de référence LNE**

Laboratoire	As		Cd		Ni		Pb	
	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4
L1	+ 14 %	- 1 %	+ 3 %	+ 8 %	- 15 %	+ 3 %	+ 4 %	+ 1 %
L2	+ 17 %	- 10 %	+ 1 %	- 10 %	+ 6 %	- 2 %	- 5 %	- 4 %
L3	- 25 %	+ 1 %	- 1 %	- 2 %	+ 21 %	+ 11 %	+ 19 %	+ 0.2 %
L4	+ 12 %	- 1 %	- 16 %	- 3 %	- 9 %	- 1 %	- 1 %	+ 1 %
L5	+ 6 %	- 56 %	+ 6 %	+ 0.1 %	+ 5 %	- 17 %	+ 1 %	- 8 %
L6	- 4 %	+ 16 %	+ 10 %	+ 13 %	- 49 %	- 4 %	+ 1 %	+ 4 %
L7	+ 1 %	+ 5 %					- 2 %	- 15 %
L9	+ 2.2 %	+ 11 %	- 21 %	+ 4 %	- 15 %	+ 6 %	+ 2 %	- 0.5 %
L10	+ 5 %	+ 11 %	+ 6 %	+ 8 %	- 11 %	+ 13 %	- 6 %	- 4 %

#### 4.2.3.8 Conclusions

La répétabilité intra – jour des laboratoires est plus importante sur l'Ech 3 en raison des teneurs plus faibles en As, Cd, Ni et Pb.

L'effet jours n'est pas systématique mais il dépend du laboratoire concerné et de l'élément, plus spécialement le cadmium dont les teneurs sont les plus faibles.

La répétabilité et reproductibilité de la méthode ont été estimées par un traitement statistique 5725-2 et 5725-5. Il n'y a pas une grosse différence entre les deux approches en raison du faible nombre de valeurs aberrantes éliminées (5725-2). Un traitement par des statistiques robustes n'est pas vraiment nécessaire pour cette comparaison inter laboratoires.

Pour l'Ech 3 la répétabilité représente 30 % pour l'analyse de As, Cd et Ni et 10 % pour l'Ech 4 avec un effet laboratoire moins sensible pour ce dernier échantillon. La répétabilité est < 10 % pour l'analyse du Pb dans les deux échantillons. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues lors des essais de terrains pour le développement de la norme EN14902.

La comparaison aux valeurs de référence LNE ne montre pas d'écarts significatifs, degré de confiance de 95 %, avec les valeurs assignées, moyennes des laboratoires, ce qui démontre l'absence de biais. Les écarts relatifs de chaque laboratoire par rapport aux valeurs de référence sont en général voisins de 10 % ce qui prouve que cette comparaison inter laboratoires s'est déroulée d'une manière globalement satisfaisante.

## 5 CONCLUSION

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants. Il est intéressant de constater que 8 laboratoires sur 9 détectent les quatre éléments As, Cd, Ni et Pb et présentent 100 % de leurs résultats sur filtres avec des Z-scores compris entre les valeurs -2 et 2 malgré une diversité de méthodes et de techniques analytiques employées. Le laboratoire L7 n'a pas fourni de valeur pour l'As et le Ni mais obtient des Z-scores compris entre -2 et 2 pour le Cd et le Pb. Les techniques de chauffage représentées dans ces six laboratoires sont la plaque chauffante en milieu ouvert aussi bien que la minéralisation micro-ondes en milieu fermé. Les techniques d'analyse mises en œuvre sont l'absorption atomique à four graphite et la spectrométrie de masse (ICP-MS) et les acides utilisés, l'eau régale, le mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène, ainsi que le mélange acide nitrique / acide fluorhydrique.

Le laboratoire L4 présentant un léger biais négatif sur l'analyse des filtres impactés obtient des résultats satisfaisants sur l'analyse des solutions suggérant un problème plutôt lié à la méthode de minéralisation mise en œuvre (non normalisée).

Le laboratoire L5 présente des résultats de Z-scores en As et en Pb juste satisfaisants (proche de 2) en partie confirmés par des difficultés lors de l'analyse en As de la solution de minéralisat de filtres alors que la solution de synthèse n'a pas posé de problème. Un problème de minéralisation et/ou de maîtrise des effets de matrice lors de l'analyse peuvent expliquer ces difficultés.

Le laboratoire L6 affiche une valeur anormalement basse en Ni sur Ech 3. Cela pourrait suggérer soit des difficultés analytiques passagères, soit un problème de

limite de détection lié aux faibles concentrations à mesurer dans cette solution certifiée.

Le laboratoire L7 n'a pas fourni de données en As et Ni et présente des mesures en Pb sur Ech3 et Ech 4 variables d'un jour à l'autre sans doute issues de difficultés principalement analytiques si l'on considère les bons Z-scores obtenus sur les filtres.

Etant données les concentrations présentes dans les échantillons, le critère d'unité d'écart estimé sur les bases de l'objectif de qualité des directives européennes peut paraître sévère. Dans le tableau 23, les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons de filtres impactés sont exprimées comme un pourcentage des quantités de métaux qui auraient été recueillies sur les filtres dans un environnement présentant des concentrations équivalentes à celles des valeurs cibles. Les calculs ont été réalisés pour des prélèvements supposés journaliers ( $24 \text{ m}^3$ ) et hebdomadaires ( $168 \text{ m}^3$ ) par un LVS ( $1 \text{ m}^3/\text{h}$ ).

**Tableau 21 : Concentrations moyennes de l'exercice de comparaison exprimées en fraction des valeurs cibles des directives**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Valeur Cible(<math>\text{ng}/\text{m}^3</math>)</i>	6	5	20	500
<i>Prélèvement journalier (%)</i>	20	22	21	8
<i>Prélèvement hebdomadaire (%)</i>	3	3	3	1

Les concentrations observées sont largement inférieures aux valeurs cibles ainsi qu'au seuil d'évaluation minimum (40 à 50% de la valeur cible) en dessous duquel, la surveillance n'est plus obligatoire, y compris dans le cas de prélèvements journaliers. Or les objectifs de qualité (25 % d'incertitude pour Pb et 40 % pour les autres métaux) sont fixés pour les concentrations au niveau des valeurs cibles. Par conséquent, les laboratoires montrant une maîtrise de leur processus d'analyse avec les critères choisis dans cet exercice de comparaison inter-laboratoires atteignent des performances bien supérieures à celles requises pour une stricte surveillance réglementaire. Les laboratoires obtenant des Z-scores en dehors de la fourchette de satisfaction ne sont pas pour autant hors jeu vis à vis des contraintes réglementaires (particulièrement s'ils visent des analyses hebdomadaires pour lesquelles nous sommes loin des gammes de concentrations des valeurs cibles). Pour juger plus justement de leur efficacité vis-à-vis de la contrainte réglementaire, il serait nécessaire de produire des filtres contenant des teneurs métalliques plus élevées, ce qui est techniquement difficile à réaliser.

Par contre, les faibles teneurs rencontrées dans cet exercice montre la capacité des laboratoires à mesurer avec une incertitude raisonnable les éléments As, Cd, Ni et Pb prélevés de façon hebdomadaire sur un site urbain de fond. Il démontre, par-là, la possibilité de réaliser un historique fiable des concentrations ambiantes.

Une comparaison avec les résultats obtenus au cours des trois années précédentes (2003, 2004 et 2005) est représentée dans le tableau 24.

**Tableau 22 : Moyenne des Z scores en valeur absolue lors des exercices de comparaison effectués en 2003, 2004 et 2005 pour l'ensemble des laboratoires**

Laboratoires	2003 (3 filtres)				2004 (3 filtres)				2005 (4 filtres)				2007 (4 filtres)			
	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb
A	0.7	1.2	3.0	2.5	*	1.8	2.0	1.8								
B	0.3	1.3	0.1	0.8	0.5	0.4	0.6	0.8	0.2	0.3	1.1	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4
C	1.2	0.7	0.4	0.2	0.7	1.1	0.3	0.6	2.2	0.0	0.5	0.1	0.4	0.3	0.3	0.2
D	0.1	0.1	0.1	0.4	0.3	0.4	0.1	0.6	0.1	0.5	0.1	0.9	0.5	0.5	0.9	1.2
E	0.2	0.4	0.6	0.5	0.2	0.4	0.3	0.3	0.1	0.8	0.9	0.6	0.2	0.9	0.2	0.1
F	0.2	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.3
G	<u>3.3</u>	<u>5.3</u>	1.2	<u>9.2</u>												
H	0.7	2.2	1.5	0.9					1.2	0.5	0.5	0.3	0.8	0.7	0.4	0.9
I					*	<u>3.4</u>	0.3	1.2					*	0.3	*	0.5
J					*	*	0.9	0.1	<u>13</u>	0.2	<u>284</u>	0.6	0.1	0.4	0.4	1.0
K					*	0.9	<u>50.9</u>	1.8								
L									0.1	0.6	<u>3.8</u>	1.2	1.2	0.4	0.5	0.8
M									<u>5.8</u>	<u>3.6</u>	1.3	<u>4.0</u>				
N									*	1.2	1.1	0.4				

\* pas de données fournies par le laboratoire

Ce tableau indique que cinq laboratoires ont participé aux quatre campagnes de mesures, deux ont participé à trois campagnes, quatre à deux campagnes et trois autres y ont participé une seule fois, en 2003, 2004, 2005 ou 2007.

La moyenne des Z-scores de chaque laboratoire dont le calcul est expliqué dans le paragraphe 4.1 a été effectuée en valeur absolue afin de ne pas minimiser la dispersion des résultats pour chaque filtre d'intercomparaison (négatifs ou positifs). Les valeurs supérieures à 3 (soulignées) sont considérées ici comme étant non conformes aux critères de qualité désirés. Parmi les laboratoires ayant participé à plusieurs campagnes, on note que six laboratoires (B, C, D, E, F, H) ont obtenu des résultats satisfaisants pour l'ensemble des éléments à chaque campagne. Ces laboratoires effectuaient des analyses de métaux pour près d'une vingtaine d'AASQA en 2007.

Le laboratoire L présente un Z-scores en 2005 plus élevé que 3 en Ni due à un seul point aberrant. Certains laboratoires peuvent présenter des défaillances sur quelques éléments lors d'un essai mais réussir ultérieurement, confirmant qu'il s'agit bien d'un processus d'apprentissage et d'optimisation des pratiques au sein des laboratoires.

Certains laboratoires n'ont pas fourni de données en As du fait de problèmes de blancs ou de limites de quantification trop élevées.

Pour la première année, aucun laboratoire ne présente de valeur de Z-score non satisfaisant, indice d'une nette amélioration de la qualité des résultats fournis.

## ANNEXE 1 : Résultats bruts

Les tableaux 25 à 28 regroupent la moyenne des résultats d'analyse délivrés par les laboratoires pour chaque échantillon et chaque élément. Ils sont exprimés en ng/filtre. Les échantillons de poussières sont désignés Prél. 1, Prél. 2, Prél. 3, Prél. 4. Les échantillons de poussière ont été envoyés aux laboratoires sous la désignation XYZ (X est un chiffre désignant le groupe de prélèvement, Y est une lettre désignant la voie du préleveur, Z, le numéro de la série).

**Tableau 25 : Concentrations en As mesurées par les laboratoires (ng/filtre)**

As (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L9	L10
Prél. 1	166,4	166,6	165,0	138,4	139,4	167,4	indispon.	191,8	171,2
Prél. 2	225,8	224,7	216,8	204,0	171,4	230,9	indispon.	249,8	219,1
Prél. 3	120,7	117,7	102,9	108,7	75,6	127,3	indispon.	132,5	124,0
Prél. 4	74,0	80,2	58,7	63,5	53,2	66,9	indispon.	84,7	72,3

**Tableau 26 : Concentrations en Cd mesurées par les laboratoires (ng/filtre)**

Cd (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L9	L10
Prél. 1	87,8	68,8	75,5	70,7	90,9	81,0	86,7	95,1	85,4
Prél. 2	120,3	101,7	113,3	104,1	92,4	118,0	123,2	131,6	111,6
Prél. 3	68,6	51,5	58,2	58,6	68,1	65,9	68,6	72,3	65,3
Prél. 4	38,6	26,2	32,0	30,9	30,4	29,4	34,5	38,7	34,6

**Tableau 27 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)**

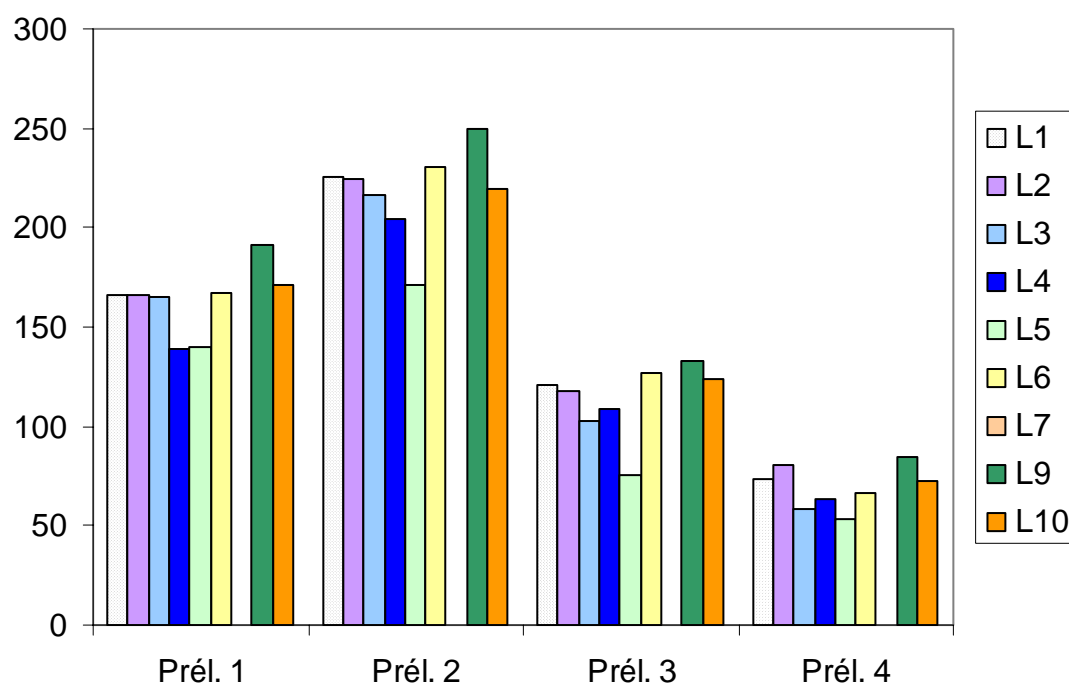
Ni (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L9	L10
Prél. 1	391,2	439,0	473,1	349,7	430,6	512,3	indispon.	457,5	456,5
Prél. 2	727,2	778,6	817,2	652,7	679,0	820,0	indispon.	824,2	734,5
Prél. 3	454,3	551,3	550,6	423,7	447,3	498,7	indispon.	544,7	525,2
Prél. 4	354,3	359,5	350,7	290,1	313,0	315,0	indispon.	403,1	345,8

**Tableau 28 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)**

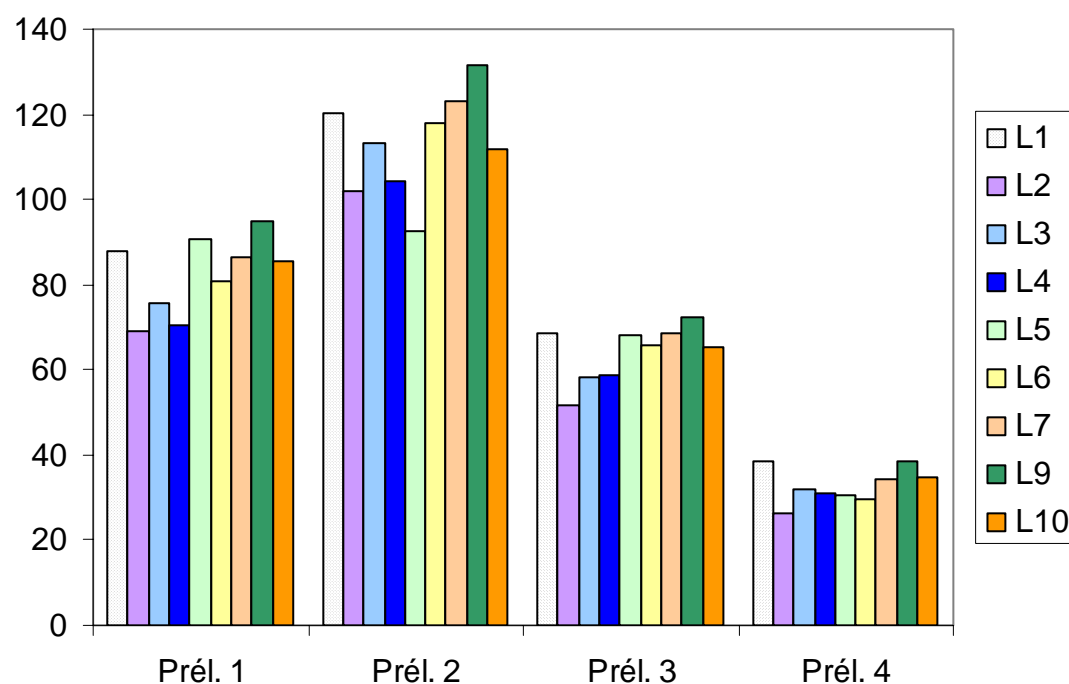
Pb (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L9	L10
Prél. 1	3333,6	2795,8	2770,7	2302,3	2916,3	3114,7	2963,0	3314,2	2924,1
Prél. 2	3928,0	3532,8	3495,0	2882,7	3195,4	3579,9	3766,4	3846,1	3191,8
Prél. 3	2219,8	1986,5	1919,8	1744,3	1632,8	2225,5	2125,5	2201,2	1980,4
Prél. 4	1408,9	1218,8	1240,7	1170,6	1096,9	1249,7	1375,8	1410,3	1194,4



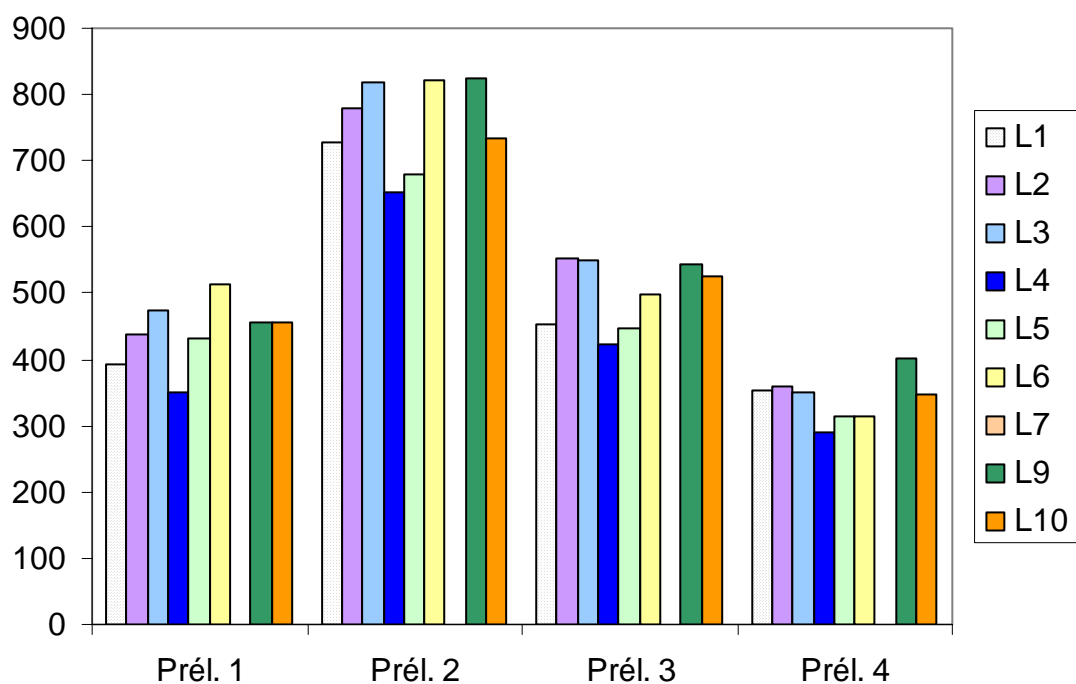
Les graphiques 10 à 13 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges lorsqu'elle a pu être déterminé).



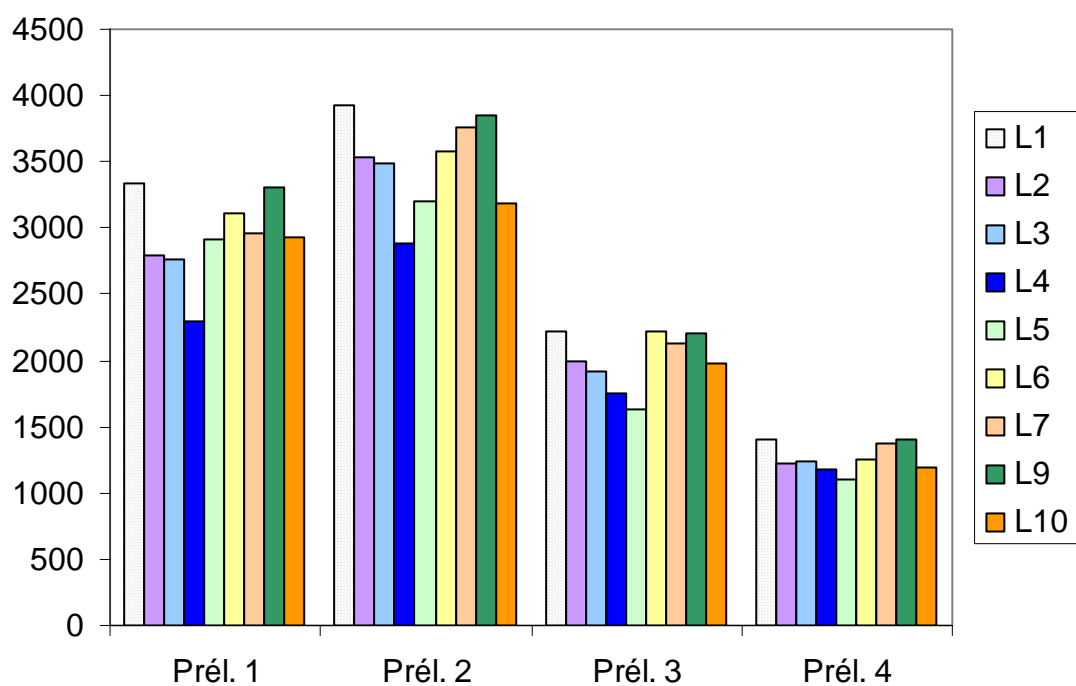
**Graphique 10 : Concentrations en As sur les filtres empoussiérés**



**Graphique 11 : Concentrations en Cd sur les filtres empoussiérés**



**Graphique 12 : Concentrations en Ni sur les filtres empoussiérés**



**Graphique 13 : Concentrations en Pb sur les filtres empoussiérés**

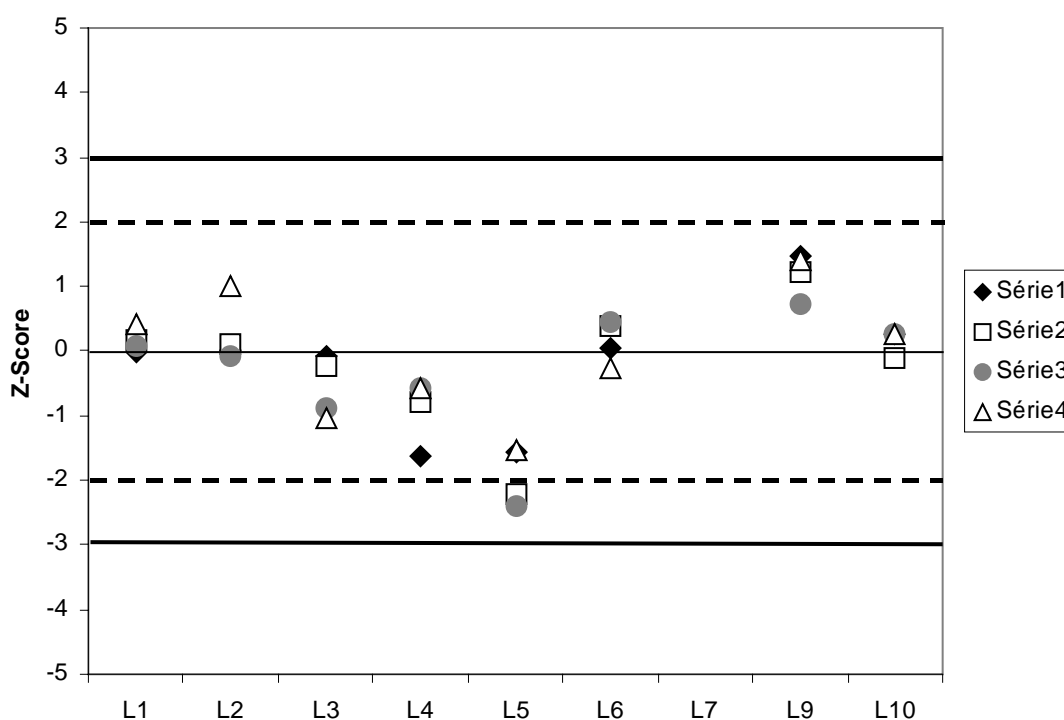
## ANNEXE 2 : Z-score calculé à partir de la moyenne des résultats des laboratoires

Les résultats de Z-scores de cette annexe ont été calculés à l'aide de la méthode présentée dans le corps principal de ce rapport. La différence tient dans le choix de l'estimation de l'unité d'écart. Elle a été estimée, par échantillon, à l'aide de l'écart type des concentrations mesurées par l'ensemble des laboratoires.

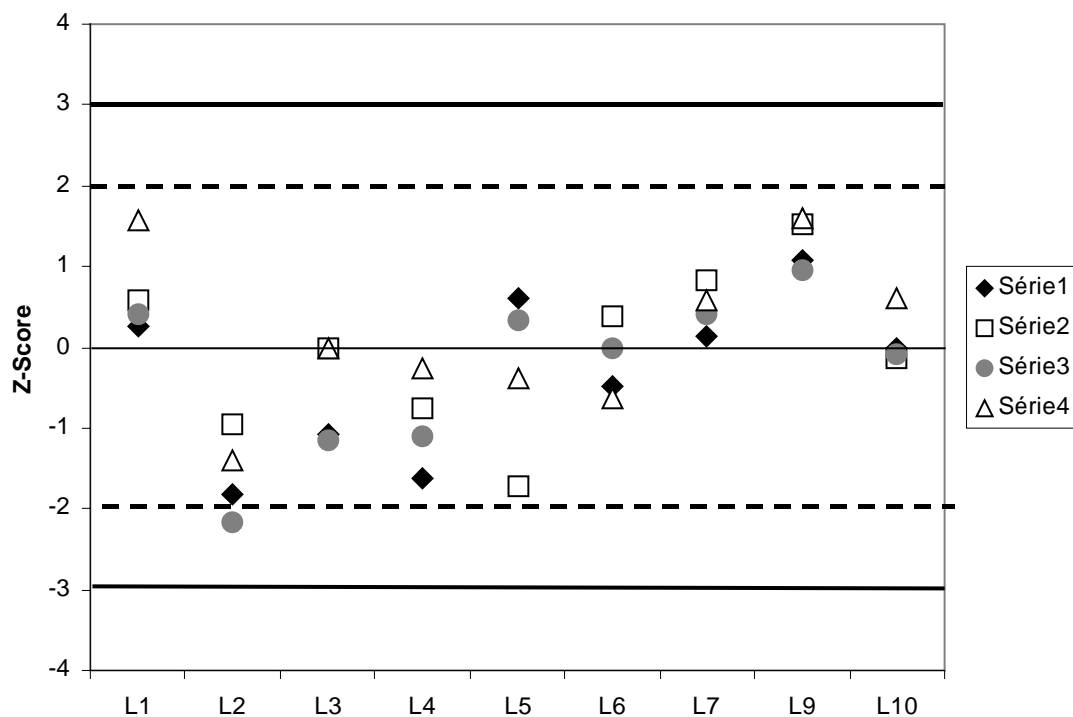
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" le test et de le rendre moins sélectif dans le cas où la dispersion entre les laboratoires serait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

Un avantage supplémentaire du calcul d'écart à partir des résultats des laboratoires est de fournir une estimation sur l'incertitude de la mesure réalisée par les laboratoires.

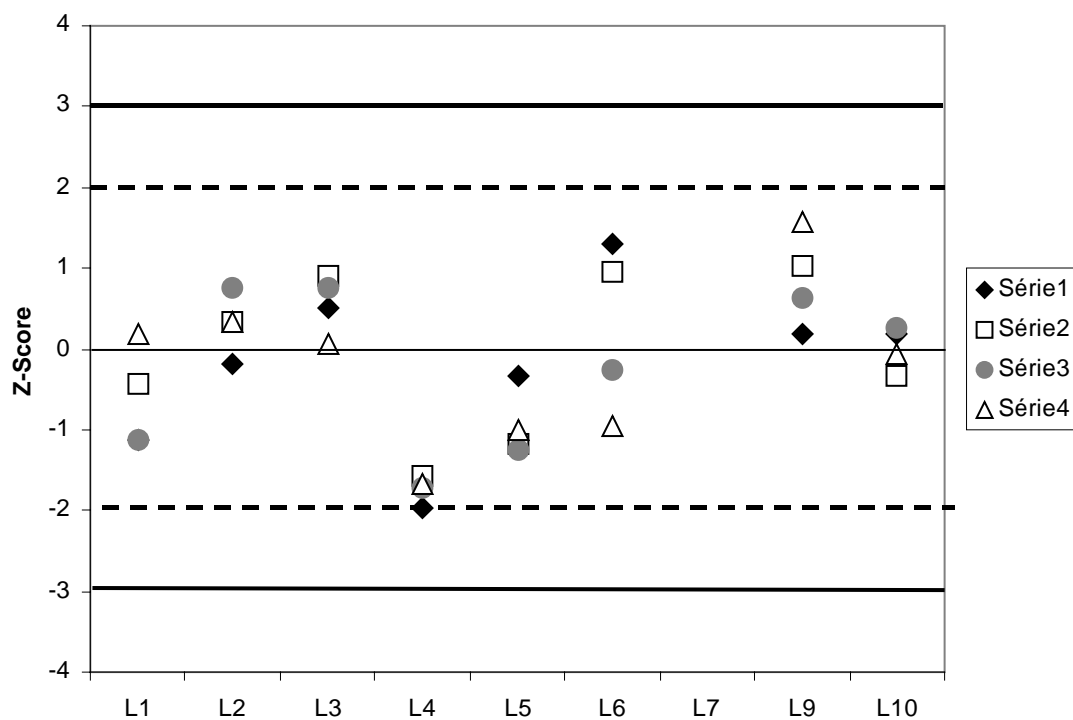
Les graphiques 14 à 17 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



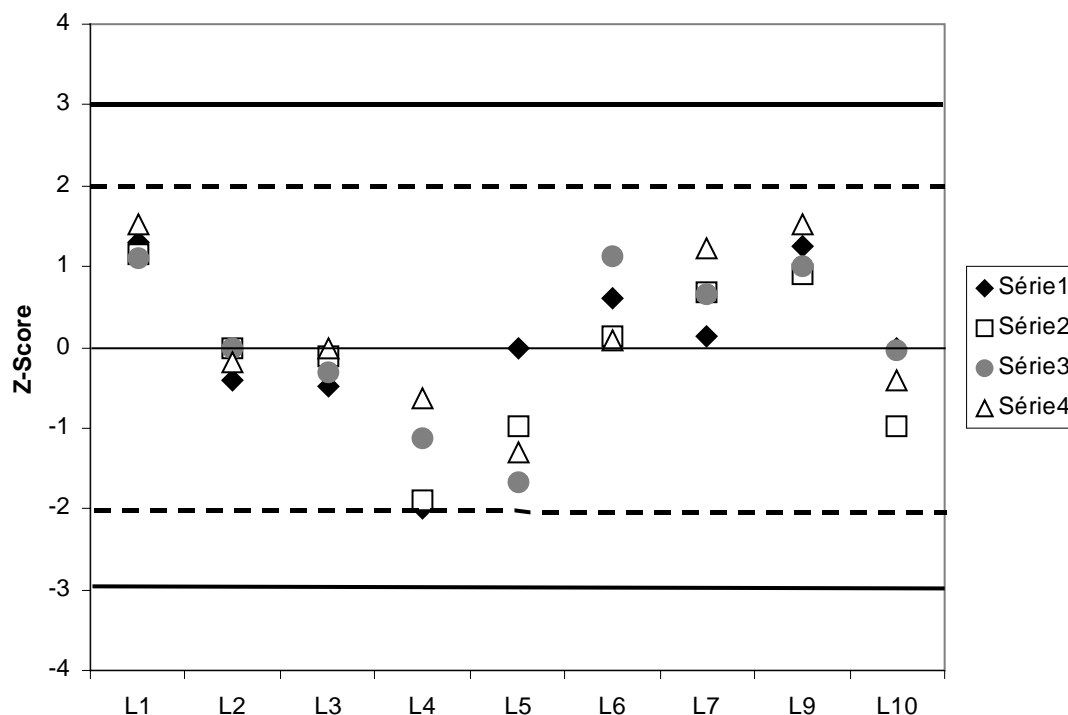
Graphique 14 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



Graphique 15 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Cd



Graphique 16 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Ni



**Graphique 17 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Pb**

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est globalement plus sévère que celui du corps principal de ce rapport mais ne remet pas en cause les observations préalablement effectuées. Quelque soient les éléments, tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle  $[-3;3]$ . Les laboratoires L2, L4 et L5 montrent une ou plusieurs valeurs très proches ou en dehors de l'intervalle de tolérance  $[-2;2]$  qui restent donc acceptable mais sujettes à caution.

Nous avons estimé une incertitude relative moyenne (intervalle de confiance de 95 %) sur les mesures réalisées par l'ensemble des laboratoires en multipliant par un facteur 2 l'écart type et en le divisant par la valeur de référence (la médiane). Les incertitudes calculées sont inférieures aux recommandations des directives pour les quatre éléments réglementés pour des niveaux de concentrations très inférieures à celles des valeurs cibles. Cela souligne les progrès réalisés dans ce domaine depuis le début des intercomparaisons et l'intérêt de poursuivre l'effort en matière de suivi de la qualité et de l'homogénéité des analyses de métaux dans l'air ambiant. Il n'est donc pas irréaliste d'exiger des critères de qualité plus stricts afin de s'assurer in fine, d'un nombre de valeurs non quantifiables minimum.

**Tableau 29 : Incertitudes sur la mesure des métaux As, Cd, Ni et Pb calculées à partir des résultats des laboratoires participants**

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
<i>Prél.1</i>	21	21	22	21
<i>Prél.2</i>	21	21	18	20
<i>Prél.3</i>	30	20	20	21
<i>Prél.4</i>	31	26	20	18



## **ANNEXE 2 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE**





**MESURES :**  
**POLLUANTS REGLEMENTES VISES PAR LA 4<sup>ème</sup> DIRECTIVE FILLE**

**Etude n° 16 : Surveillance des métaux  
 dans les particules en suspension dans l'air ambiant**

**Responsable de l'étude : EMD**  
*en collaboration avec : LNE*

**Objectifs**

Les objectifs de cette étude sont :

- la poursuite de l'assistance aux AASQA par un appui technique et la fourniture de filtres vierges
- la mise en application de la directive nouveaux polluants : proposition d'une stratégie de prélèvement en réponse à la 4<sup>ème</sup> directive à partir des informations et résultats obtenus en 2006 (bilan historique des mesures de métaux), l'étude des PSQA et le GT "nouveaux polluants"
- l'assurance de la qualité et l'homogénéité des résultats de métaux :
  - Organisation d'une campagne de comparaison inter-laboratoires pour les 4 métaux normalisés dans les particules filtrées (EMD) et par l'analyse de solutions étalons (LNE) environ 10 laboratoires participants
  - Participation à l'exercice d'intercomparaison du JRC Ispra pour les métaux lourds sur solutions étalons et particules entre les méthodes normalisées (ICP-MS, AAS) et polarographiques (voltampérométrie)
  - Mise en place d'une comparaison bilatérale EMD-LNE sur des filtres chargés de PM<sub>10</sub> en vue d'une certification à terme de filtres étalons

**Contexte et travaux antérieurs**

Ces travaux ont été mené dans le cadre du développement de la surveillance des métaux par les AASQA. L'EMD joue un rôle de conseiller technique et de maître d'œuvre en assurance-qualité auprès des réseaux et effectue une veille technologique. Nous participons activement aux groupes de travail européens sur la mesure des métaux dans l'air ambiant et les retombées atmosphériques.

- Dans un souci de qualité et d'homogénéité des mesures sur l'ensemble du territoire français, nous conseillons les AASQA sur la mise en œuvre du prélèvement et de l'analyse des métaux dans les particules et nous leur fournissons, gracieusement sur simple demande, des filtres en fibre de quartz, de qualité contrôlée par nos soins (plus de 4000 filtres distribués en 2005).
- 
- En 2003, 2004 et 2005, nous avons réalisé des exercices de comparaison inter-laboratoires pour la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb sur des échantillons de particules prélevés en parallèle ainsi que sur une solution étalon en collaboration avec le LNE (2005). Ces exercices ont permis de montrer la bonne qualité des résultats fournis par la majorité des laboratoires prestataires, mais aussi, de mettre en évidence les problèmes rencontrés, tant au niveau de la minéralisation que de l'analyse des métaux par certains.

- En 2006, un bilan historique de l'ensemble des mesures effectuées par les AASQA pour les métaux dans l'air ambiant en parallèle d'une étude approfondie de leurs PSQA ont fait apparaître certaines difficultés rencontrées afin de satisfaire à la 4<sup>ème</sup> directive fille (manque de moyens techniques, historique trop récent, stratégie de prélèvement mal adaptée...). Cette problématique fait l'objet d'un GT sur les nouveaux polluants qui devrait se conclure en 2007.

### Travaux proposés pour 2007

- [Action EMD] Nous poursuivrons notre rôle de **conseiller technique** (méthodologie de prélèvement, choix des laboratoires) auprès des AASQA, ainsi que la distribution de filtres en fibre de quartz de qualité contrôlée par nos soins.
- [Action EMD/LNE] Dans un souci de qualité et d'homogénéité des mesures obtenues par les AASQA nous organiserons en collaboration avec le LNE **un exercice de comparaison inter-laboratoire** similaire à celui effectué en 2005. Nous distribuerons 4 filtres empoussiérés, deux filtres vierges et une solution étalon issue d'une minéralisation de filtres impactés à chaque laboratoire participant. Ces échantillons, analysés plusieurs fois, seront comparés à l'ensemble des résultats afin d'estimer la justesse et la répétabilité des mesures ainsi que l'origine des difficultés éventuellement mises en évidence. Ces résultats seront mis en regard des critères de qualité requis par la directive européenne.
- [Action EMD/LNE] **Echange de lots de filtres chargées de particules PM<sub>10</sub>** entre l'EMD et le LNE pour comparaison bilatérale des méthodes d'analyse par ICP-MS (EMD), recommandé par la norme EN 14902, et par méthode primaire ICP-MS avec dilution isotopique pour une future certification de filtres étalons.
- [Action EMD] Nous participerons à un **exercice d'intercomparaison européen** proposé par le JRC-IES à Ispra pour les métaux lourds sur des solutions étalons et des particules impactés ou non entre les méthodes actuellement normalisées (ICP-MS, AAS) et certaines techniques polarographiques susceptibles de pouvoir fournir une qualité de résultats comparables à moindre coût (voltampérométrie).
- [Action EMD] Nous participerons à l'élaboration d'une proposition **de stratégie de prélèvement** issue des travaux du GT "Polluants de la 4<sup>ème</sup> directive et Plomb" et à partir des résultats obtenus en 2006 à travers le bilan historique des mesures de métaux par les AASQA et l'étude approfondie des PSQA.

### Renseignements synthétiques – étude 16

Titre de l'étude		Surveillance des métaux dans l'air ambiant	
Personne responsable de l'étude		Laurent Alleman	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	L'ensemble des AASQA effectuant des mesures de métaux		
Heures d'ingénieur	EMD : 850	INERIS :	LNE : 100
Heures de technicien	EMD : 550	INERIS :	LNE : 250
Document de sortie attendu	Rapport LCSQA		
Lien avec le tableau de suivi CPT	Mesure Polluant 4 <sup>ème</sup> directive fille		
Lien avec un groupe de travail	GT "nouveaux Polluants"		
Matériel à acquérir pour l'étude	Minéralisateur, désolvateur, centrifugeuse		