



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 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 Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (MEDDE) 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.

RESUME

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

Tous les 2 ans, le LCSQA organise avec ces laboratoires d'analyse des campagnes d'inter comparaison en France au cours desquelles les laboratoires analysent les quatre métaux réglementés (arsenic, cadmium, nickel et plomb) :

- D'une part, dans des solutions étalons issues d'une minéralisation de filtres impactés : cette étape a pour but de vérifier la partie "analytique" de l'analyse ;
- D'autre part, directement sur des filtres impactés par des poussières atmosphériques : cette étape permet de vérifier l'ensemble du processus de mesure, à savoir la partie "prélèvement", la partie "minéralisation" et la partie "analytique" de l'analyse.

Dans le cas de l'analyse des solutions étalons, les résultats montrent que certains laboratoires déterminent des masses qui ne sont pas cohérentes avec la masse certifiée fournie par le laboratoire de référence. Ceci montre donc l'importance d'assurer une traçabilité des analyses, par exemple via l'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC) qui présentent l'avantage de pouvoir valider la méthode d'analyse, d'assurer la justesse, la fidélité et d'établir la traçabilité métrologique des résultats obtenus aux unités internationales, pour pouvoir ensuite comparer les évolutions des concentrations de métaux dans le temps et dans l'espace.

Une étude bibliographique ayant permis de mettre en évidence un manque de MRC pour les métaux sur le marché, **le LNE s'est proposé de développer des MRC pour les métaux réglementés.**

Le développement du Matériau de Référence Certifié (MRC) pour les métaux qui a été finalisé au cours de l'année 2012 a nécessité plusieurs étapes.

La première étape a porté sur le choix des particules. Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet ont montré que le matériau de cendres d'incinération urbaines envisagé pour la fabrication d'un Matériau de Référence Certifié (MRC) de filtres impactés de poussières s'est révélé être un bon candidat de par sa quantité disponible, la taille de ses particules après tamisage (PM_{10}) et la teneur des 4 éléments réglementés par les directives européennes.

La seconde étape a conduit à mettre en place une méthode d'imprégnation des particules sur les filtres en quartz : cette technique s'est avérée bien maîtrisée pour obtenir une bonne homogénéité entre filtres chargés en particules.

La troisième étape a consisté à certifier les concentrations des quatre métaux réglementés par la méthode de référence primaire à savoir la dilution isotopique par ICP/MS pour le cadmium, le nickel et le plomb ; la méthode mise en œuvre pour l'arsenic a été la méthode des ajouts dosés.

Enfin, la dernière étape a porté sur l'étude de la stabilité du MRC. Les différents événements subis par les filtres, tels que des chutes, des chocs thermiques, des transports en avion n'ont pas montré de variation significative des teneurs des 4 métaux réglementés pour la qualité de l'air, ce qui permet de conclure à une bonne stabilité « mécanique » des particules sur les filtres en quartz. De même, les tests de stabilité au cours du temps permettent d'affirmer que les MRC produits sont stables durant au moins deux ans.

Une comparaison bilatérale a été menée avec l'EMD sur un jeu de 9 filtres et a permis de conforter les conclusions du LNE concernant les valeurs certifiées, l'homogénéité de la production du lot et la bonne stabilité mécanique des MRC suite à leur acheminement par la poste.

En conclusion, cette étude a permis de développer un Matériau de Référence Certifié (MRC) pour l'analyse des métaux réglementés (arsenic, cadmium, nickel, plomb) dans des particules PM_{10} en suspension dans l'air : il se présente sous la forme de particules contenant des métaux, déposées sur des filtres.

Ce MRC est mis à disposition des laboratoires d'analyses afin qu'ils puissent améliorer la qualité des analyses de métaux dans les particules effectuées pour les AASQA en garantissant leur traçabilité aux étalons de référence.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	1
3. OBJECTIF	2
4. RESULTATS DES TRAVAUX MENES EN 2012	2
4.1. PRODUCTION DU LOT _____	2
4.2. CARACTERISATION ET HOMOGENEITE DU LOT _____	3
4.3. POURSUITE DES TESTS DE STABILITE _____	5
4.4. COMPARAISON BILATERALE AVEC L'EMD _____	6
4.5. METHODE D'ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES SUR LES VALEURS CERTIFIEES _	8
4.6. VALEURS CERTIFIEES DU MATERIAU DE REFERENCE ET INCERTITUDES ELARGIES ASSOCIEES _____	9
5. CONCLUSIONS	9

1. INTRODUCTION

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

Le LCSQA organise tous les 2 ans des campagnes d'inter comparaison en France avec ces laboratoires d'analyse.

Lors de ces campagnes, les laboratoires analysent les quatre métaux :

- D'une part, dans des solutions étalons issues d'une minéralisation de filtres impactés : cette étape a pour but de vérifier la partie "analytique" de l'analyse ;
- D'autre part, directement sur des filtres impactés par des poussières atmosphériques : cette étape permet de vérifier l'ensemble du processus de mesure, à savoir la partie "prélèvement", la partie "minéralisation" et la partie "analytique" de l'analyse.

Dans le cas de l'analyse des solutions étalons, les résultats montrent que certains laboratoires déterminent des masses qui ne sont pas cohérentes avec la masse certifiée fournie par le laboratoire de référence.

Ceci montre donc l'importance d'assurer une traçabilité des analyses, par exemple via l'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC) qui présentent l'avantage de pouvoir valider la méthode d'analyse, d'assurer la justesse, la fidélité et d'établir la traçabilité métrologique des résultats obtenus aux unités internationales, pour pouvoir ensuite comparer les évolutions des concentrations de métaux dans le temps et dans l'espace.

Une étude bibliographique a permis de mettre en évidence un manque de MRC pour les métaux sur le marché. C'est pourquoi, le LNE s'est proposé de développer des MRC pour les métaux réglementés.

L'objectif final de cette étude est de mettre à disposition des laboratoires d'analyses, des matériaux de référence certifiés (MRC) pour les métaux (Arsenic, Cadmium, Plomb et Nickel) afin qu'ils puissent améliorer la qualité des analyses de métaux dans les particules effectuées pour les AASQA en garantissant leur traçabilité aux étalons de référence.

En conclusion, ces MRC se présenteront sous la forme de particules contenant des métaux et déposées sur des filtres.

2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

La première partie de l'étude réalisée **en 2010** a consisté à choisir le lot candidat de particules ; l'idée retenue a été celle d'utiliser des cendres d'incinération de déchets urbains et / ou industriels (lot de quelques kilogrammes). Il a été ensuite effectué une identification de la taille des particules des cendres d'incinération, après broyage et tamisage, et une caractérisation chimique pour évaluer les niveaux des composés majeurs de la matrice et des teneurs en éléments d'intérêt à savoir les 4 métaux réglementés. Ces teneurs se sont révélées compatibles avec les recommandations de la 4^{ème} directive fille.

En 2011, des essais complémentaires ont été effectués afin d'acquérir des données nécessaires pour pouvoir fabriquer ensuite un lot conséquent de filtres chargés en particules contenant les 4 métaux réglementés :

- Etude approfondie des particules qui serviront de matrice pour le matériau :
 - Détermination du profil granulométrique des particules,
 - Analyse par fluorescence X des particules,
 - Quantification des 4 métaux réglementés par DI-ICP/MS et par ajouts dosés (dans le cas de l'arsenic).
- Etude de l'homogénéité et de la reproductibilité du chargement de quelques filtres en quartz par la technique de l'imprégnation du matériau par écrasement à l'aide d'un mortier.

Ces essais complémentaires ayant conduit à des résultats encourageants notamment en ce qui concerne l'homogénéité et la reproductibilité des concentrations en métaux des différents filtres, il a été décidé de préparer un premier lot d'une vingtaine de filtres imprégnés afin de tester la reproductibilité inter-filtres et la stabilité du MRC candidat.

Conformément au guide ISO 34 portant sur la fabrication des MRC, des simulations de transport en laboratoire ont été entreprises afin de tester *la stabilité mécanique* des filtres imprégnés après des variations de températures, 50 °C et 5 °C, des agitations mécaniques puis des chocs. Enfin, plusieurs filtres imprégnés ont effectué un aller et retour au laboratoire national de métrologie Italien (INRIM).

Les résultats d'analyse ont conduit à un écart-type de reproductibilité inter-filtres comparable à celui calculé lors des essais complémentaires ce qui prouve la bonne stabilité mécanique des filtres chargés notamment après transport.

3. OBJECTIF

Compte tenu des résultats très positifs obtenus en 2011, l'étude s'est poursuivie en 2012 par l'étape finale de ce projet à savoir la production réelle d'un lot d'une centaine de filtres chargés en suivant les différentes phases décrites ci-après :

- Effectuer le chargement d'une centaine de filtres par pesées de 15 mg de cendres puis dépôt des particules sur les filtres ; stockage des filtres chargés dans un conditionnement adapté ;
- Caractériser les 4 éléments par la méthode primaire de dilution isotopique pour le cadmium (Cd), le nickel (Ni) et le plomb (Pb) et celle des ajouts dosés pour l'arsenic (As) ;
- Procéder à un test d'homogénéité sur l'ensemble du lot de filtres préparés ;
- Poursuivre les tests de stabilité (mécanique) au cours du temps ;
- Rédiger les procédures techniques liées au développement de ces MRC ainsi que le certificat d'étalonnage ;
- Faire parvenir à l'EMD une dizaine de MRC répartis sur l'ensemble du lot en vue d'une comparaison bilatérale EMD-LNE.

4. RESULTATS DES TRAVAUX MENES EN 2012

4.1. PRODUCTION DU LOT

120 MRCs ont été préparés à partir de filtres vierges en quartz fournis par l'EMD (lots 56077, 56926 et 55978).

15 mg de cendres ont été déposés sur chaque filtre avec un écart maximal toléré de 0,5 mg, écart pour lequel les essais préliminaires menés en 2011 avaient montré qu'il n'avait pas d'impact par rapport à l'incertitude de mesure sur les quatre éléments d'intérêt.

Toutes les pesées ont été effectuées dans un laboratoire de type ISO 8 en légère surpression et régulé en température, $T = 20 \pm 3$ °C. Il s'est avéré que l'écart maximal toléré de $\pm 0,5$ mg sur les pesées ne pouvait être effectif que si l'hygrométrie relative de la pièce était dans l'intervalle : $25 \% < H < 40 \%$. Une atmosphère trop sèche nuisait à une bonne imprégnation des particules sur les filtres tandis qu'une atmosphère humide engendrait une dérive croissante des pesées.

Deux séries de cinq pesées ont été effectuées, l'une au moment du dépôt de la quantité de cendres sur les filtres et l'autre après l'imprégnation des particules sur les filtres, car cette opération engendre une légère perte de masse d'environ 0,15 % relatif.

Ce protocole permet la production de 10 MRC par jour.

Enfin, le conditionnement du MRC pour sa distribution aux laboratoires a été défini ; il s'agit de boîte de Petri de 47 mm de diamètre de la société Millipore.

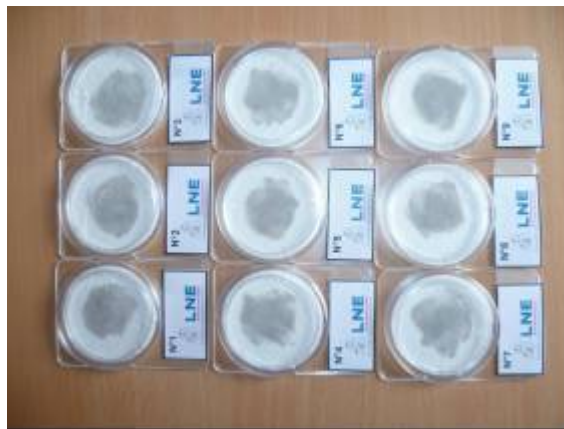


Figure 1 : Conditionnement des filtres

Ce conditionnement relativement plat permet d'éviter que le MRC ne bouge à l'intérieur favorisant donc la stabilité mécanique des particules imprégnées sur le filtre.

4.2. CARACTERISATION ET HOMOGENEITE DU LOT

Ces deux opérations ont été menées parallèlement.

Neuf MRC ont été prélevés sur l'ensemble du lot de 120 de manière à en avoir une bonne représentativité, n°1, 4, 12, 54, 56, 59, 113, 115 et 119.

Les caractérisations du Cd, Ni et Pb ont été effectuées par la méthode primaire de la double dilution isotopique, DI-ICP/MS, et celle de l'As par la méthode des ajouts dosés. La traçabilité des analyses est assurée par l'utilisation de métaux de haute pureté pour lesquels la pureté a été contrôlée par la détermination des impuretés totales.

La traçabilité des compositions isotopiques des « spikes » enrichis utilisés pour la dilution isotopique est assurée soit par le certificat fourni par le producteur dans le cas d'un Institut National de Métrologie, en général l'IRMM, soit par le LNE après une caractérisation dans notre laboratoire puis validation lors de comparaisons inter-laboratoires au niveau européen (EURAMET) ou international (CCQM).

Afin d'assurer la maintenance de ses références, le LNE a procédé en 2012 au renouvellement de ses spectromètres de masse ICP/MS, haute résolution à secteur magnétique et système quadripolaire. En conséquence et suivant le planning d'installation/réception des appareils, les analyses des quatre métaux ont été effectuées sur l'un ou l'autre de ces deux spectromètres :

Elément	ICP/MS
Cd	Magnétique - Basse résolution
Ni	Magnétique - Moyenne résolution
Pb	Magnétique - Basse résolution
As	Magnétique - Haute résolution
As	Quadripolaire - Cellule de collision

Tableau 1 : Type de spectromètre de masse/élément analysé lors de la certification du lot définitif

Les résultats des essais de caractérisation et d'homogénéité du lot sont regroupés dans le **tableau 2**.

MRC	Observation visuelle	Concentration (µg/filtre)				
		Cd	Ni	Pb	As haute résolution	As quadripole + CCT
n°1	OK	2,96	0,55	38,73	0,44	0,46
n°4	OK	2,93	0,44	38,34	0,42	0,46
n°12	OK	2,96	0,43	38,46	0,46	0,46
n°54	OK	2,93	0,46	37,90	0,46	0,44
n°56	OK	2,91	0,48	38,02	0,47	0,47
n°59	OK	2,95	0,52	39,44	0,46	0,48
n°113	OK	3,01	0,53	39,46	0,50	0,48
n°115	OK	3,0	0,42	38,73	0,50	0,50
n°119	OK	2,89	0,57	37,22	0,48	0,49
Moyenne		2,95	0,49	38,48	0,47	0,47
Ecart-type absolu		0,04	0,06	0,72	0,03	0,02
Ecart-type relatif		1,3 %	12 %	1,9 %	6,0 %	4,0 %

Tableau 2 : Résultats de la caractérisation et homogénéité du lot définitif

L'observation visuelle correspond à un examen du MRC dans sa boîte de Petri pour constater si des particules de cendre se trouvent en dehors du filtre. La mention « OK » signifie que ce phénomène n'a pas été observé.

La reproductibilité inter filtres est la résultante de l'hétérogénéité intrinsèque des cendres par rapport à la masse déposée sur les filtres et à la dispersion des mesures liées à la méthode analytique mise en œuvre. L'ensemble de ces paramètres induit un écart-type relatif de quelques pourcents pour la détermination de As, Cd et Pb. Pour le Ni, les résultats sont toujours un peu plus dispersés. On peut noter les résultats identiques obtenus sur l'arsenic avec deux types d'ICP/MS et à des jours différents.

Ces résultats sont en très bonne cohérence avec ceux obtenus en 2011 sur un lot préliminaire d'une vingtaine de filtres (cf. **tableau 3**).

	Concentration (µg/filtre)			
Lot préliminaire (2011)	Cd	Ni	Pb	As
Moyenne	<u>2,94</u>	<u>0,48</u>	<u>38,15</u>	<u>0,46</u>
Ecart-type absolu	0,08	0,03	1,0	0,01
Ecart-type relatif	2,5 %	7,0 %	3,0 %	2,3 %

Tableau 3 : Résultats de la caractérisation du lot préliminaire (2011)

Les mesures effectuées sur le lot préliminaire en 2011 avec des ICP/MS anciens et celles faites en 2012 sur le lot définitif avec de nouveaux appareils ne sont pas significativement différentes, ce qui démontre que l'impact des appareils utilisés pour mettre en œuvre nos méthodes analytiques de référence est négligeable.

Comme les résultats obtenus en 2012 sur le lot définitif de 120 MRC confirment ceux obtenus sur le lot préliminaire de 2011, il peut être conclu que le protocole élaboré pour la production du MRC est bien maîtrisé.

4.3. POURSUITE DES TESTS DE STABILITE

Des tests de « stabilité mécanique » avait été entrepris en 2011 lors de la préparation du lot préliminaire. Des MRC avaient subi différents « évènements » tels que des chutes, des chocs thermiques, des transports.

La stabilité dans le temps avait également été amorcée. Elle a été poursuivie sur des MRC du lot préliminaire et sur le lot définitif de 120 MRC pour atteindre actuellement une durée de 19 mois. L'ensemble des mesures effectuées ne montre pas de variation notable par rapport à celles faites au temps T_0 correspondant à la caractérisation initiale (cf. **tableau 4**).

Evènement	Concentration (µg/filtre)			
	Cd	Ni	Pb	As
Chute	2,92	0,42	38,35	0,46
Chute	3,00	0,47	39,20	0,46
Chute	2,99	0,47	38,24	0,46
A 5°C	2,98	0,45	38,17	0,43
A 5°C	3,04	0,44	39,05	0,46
A 5°C	2,95	0,53	38,89	0,46
A 50°C	2,95	0,54	37,76	0,44
A 50°C	2,88	0,47	37,75	0,43
A 50°C	2,94	0,51	38,22	0,47
Envoi en Italie	2,98	0,55	39,14	0,50
Envoi en Italie	2,79	0,48	36,43	0,44
Envoi en Italie	2,96	0,51	39,08	0,43
Conservé au LNE	2,96	0,49	38,88	-
t ₀ + 4 mois	2,89	0,42	37,95	0,45
t ₀ + 4 mois	3,02	0,50	39,50	0,50
t ₀ + 6 mois	2,99	0,43	39,30	0,46
t ₀ + 6 mois	2,87	0,46	37,70	0,48
t ₀ + 12 mois	2,96	0,55	38,73	0,46
t ₀ + 12 mois	2,93	0,44	38,34	0,46
t ₀ + 12 mois	2,96	0,43	38,46	0,46
t ₀ + 12 mois	2,93	0,46	37,90	0,44
t ₀ + 12 mois	2,91	0,48	38,02	0,47
t ₀ + 12 mois	2,95	0,52	39,44	0,48
t ₀ + 12 mois	3,01	0,53	39,46	0,48
t ₀ + 12 mois	2,99	0,42	38,73	0,50
t ₀ + 12 mois	2,89	0,57	37,22	0,49
t ₀ + 16 mois	2,98	0,49	38,92	0,49
t ₀ + 16 mois	2,97	0,48	38,91	0,46
t ₀ + 17 mois	2,89	0,50	37,84	0,43
t ₀ + 17 mois	2,93	0,47	38,03	0,45
t ₀ + 19 mois	2,93	0,44	38,67	0,49
Moyenne	2,95	0,48	38,46	0,46
Ecart-type	0,05	0,04	0,71	0,02

Tableau 4 : Récapitulatif des tests de stabilité

On peut donc conclure que les MRC du lot définitif auront une stabilité dans le temps d'au moins deux ans. Cette étude sera poursuivie encore quelque mois.

4.4. COMPARAISON BILATERALE AVEC L'EMD

Un jeu de 9 filtres également répartis sur l'ensemble du lot a été envoyé à l'EMD par la poste. L'EMD a minéralisé les filtres au four micro ondes selon les préconisations de la norme EN 14902 : 2005. En parallèle, des prises d'essais du matériau de référence de poussières du NIST, SRM 1648a et des blancs de filtres en quartz ont été minéralisées pour valider la procédure de digestion acide. Les solutions de minéralisation ainsi obtenues ont été analysées avec un ICP/MS quadripolaire après étalonnage externe de l'appareil avec des solutions étalons multi élémentaires. Des points de contrôle qualité et des blancs d'acides ont été régulièrement analysés au cours du temps.

En raison de la teneur importante en calcium contenue dans les particules chargées sur les filtres, l'analyse du Nickel a fait l'objet d'une correction mathématique afin de soustraire l'interférence de l'oxyde de calcium $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ sur l'isotope ^{60}Ni . Cette procédure est préconisée dans la norme EN 14902 : 2005.

Les concentrations analysées par l'EMD sont résumées dans le **tableau 5**.

MRC	Résultats EMD : concentration (µg/filtre)			
	Cd	Ni	Pb	As
n° 2	3,05	0,40	37,90	0,50
n° 6	2,95	0,39	36,40	0,47
n° 10	2,92	0,41	36,35	0,47
n° 51	2,90	0,41	36,11	0,47
n° 58	2,93	0,39	36,51	0,47
n° 60	2,99	0,43	36,98	0,49
n° 117	3,06	0,66	37,71	0,49
n° 118	2,92	0,44	36,48	0,47
n° 120	2,98	0,40	36,87	0,48
Moyenne	2,97	0,44	36,81	0,48
Ecart-type absolu	0,05	0,08	0,59	0,01
Ecart-type relatif	1,8 %	18,7 %	1,6 %	2,4 %

Tableau 5 : Comparaison bilatérale avec l'EMD

Les résultats de l'EMD pour l'arsenic, le cadmium et le nickel sont en bon accord avec les valeurs de référence du LNE (**cf. tableau 2**). Néanmoins, il est observé un écart-type important sur la concentration analysée en nickel, qui s'explique par la valeur déterminée pour le filtre n°117 pouvant être considérée comme une valeur suspecte.

Concernant le plomb, les résultats de l'EMD apparaissent un peu faibles par rapport à la valeur de référence du LNE (38,2 µg/filtre). Ce décalage entre des résultats obtenus par dilution isotopique et par étalonnage externe d'un ICP/MS a déjà été constaté plusieurs fois. Il peut être dû à la composition de l'isotopie du plomb qui varie naturellement de quelques pourcents suivant les échantillons.

Cette comparaison avec l'EMD conforte les conclusions du LNE concernant les valeurs certifiées, l'homogénéité de la production du lot et la bonne stabilité mécanique des MRC suite à leur acheminement par la poste. Cette comparaison a également permis de confirmer que les minéralisations de filtres MRC et les analyses de métaux qui s'en suivent ne présentent pas de difficultés particulières par rapport à des échantillons réels de PM₁₀ collectés sur filtres en quartz. Il conviendra cependant de préconiser, sur le certificat, la nécessité d'effectuer une correction d'interférence du calcium sur le ^{60}Ni comme indiquée dans la norme EN 14902 : 2005.

En conclusion, le MRC développé par le LNE est bien adapté aux pratiques des laboratoires d'analyse de routine.

4.5. METHODE D'ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES SUR LES VALEURS CERTIFIEES

Dans le cas de la certification d'un lot de matériau, l'incertitude sur la détermination d'un élément dans le MRC doit comprendre au moins les trois composantes décrites ci-après :

$$u(C_{MRC}) = \sqrt{u_{\text{homogénéité}}^2 + u_{\text{stabilité}}^2 + u_{\text{caractérisation}}^2}$$

Avec :

- $u_{\text{homogénéité}}$ L'incertitude-type liée à l'homogénéité du matériau
- $u_{\text{stabilité}}$ L'incertitude-type liée à la stabilité du matériau
- $u_{\text{caractérisation}}$ L'incertitude-type liée à la caractérisation du matériau

4.5.1. Incertitude-type liée à l'homogénéité du matériau

Un traitement statistique des variances, test ANOVA, a été appliqué aux résultats obtenus au § 4.2 en les regroupant en trois séries, début – milieu – fin de lot pour les quatre éléments réglementés (arsenic, cadmium, nickel et plomb).

Mesurande	Analyse des variances : ANOVA		Incertitude-type relative $u_{\text{homogénéité}}$ (%)
	F-observé	F-critique (5%)	
Arsenic	4,5625	5,1432	0,02
Cadmium	0,5909	5,1432	0,03
Nickel	0,2222	5,1432	0,45
Plomb	0,0037	5,1432	1,0

Tableau 6 : Test statistique d' hétérogénéité

Le test statistique ANOVA confirme qu'il n'y a pas d'hétérogénéité significative dans le lot quelque soit l'élément analysé, F-observé < F-critique (5%). Les incertitudes-types relatives liées à l'homogénéité sur l'ensemble du lot de 120 filtres sont faibles, ce qui confirme la qualité du MRC produit.

4.5.2. Incertitude-type liée à la stabilité du matériau

Les résultats des tests de stabilité représentés dans le **tableau 4** ne font apparaître aucune tendance concernant une éventuelle évolution du matériau dans le temps. Il a cependant été procédé à des tests statistiques afin de le confirmer.

En l'absence d'une cinétique d'évolution bien établie, le guide ISO 35 : 2006(E) préconise un modèle linéaire pour détecter une tendance. La régression est établie en prenant le temps en abscisse et la concentration de l'élément dosé en ordonnée ; le test consistant à comparer la pente de la régression linéaire avec son incertitude associée. Si l'inégalité ci-dessous est respectée, aucune instabilité n'est suspectée :

$$|b_1| < t_{0,95,n-2} \times s(b_1)$$

Avec : $t_{0,95,n-2}$ le facteur de Student établi pour n-2 degrés de liberté et un intervalle de confiance de 95 %.

Ce test a été appliqué aux quatre éléments réglementés. Les pentes des régressions se sont révélées insignifiantes ce qui prouve l'absence d'instabilité du MRC au cours du temps.

L'incertitude-type liée à la stabilité du matériau est donc négligeable.

4.5.3. Incertitude-type liée à la caractérisation du matériau

Le budget d'incertitude de la méthode de dilution isotopique ou de celle des ajouts dosés est établi à partir de la loi de propagation des incertitudes du guide pour l'expression de l'incertitude de mesure GUM (NF ENV 13005).

La formule générale est :

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

Les incertitudes-types composées ont été calculées en tenant compte des incertitudes liées aux Matériaux de Référence, aux abondances isotopiques, aux préparations gravimétriques des solutions et à la répétabilité du processus de mesure.

L'incertitude élargie est ensuite calculée à partir de la formule suivante :

$$U(C_{MRC}) = k \times u_c(C_{MRC})$$

Avec :

$U(C_{MRC})$	l'incertitude élargie
$u_c(C_{MRC})$	l'incertitude-type composée
k	le facteur d'élargissement (k = 2)

4.6. VALEURS CERTIFIEES DU MATERIAU DE REFERENCE ET INCERTITUDES ELARGIES ASSOCIEES

Les valeurs certifiées correspondent à la caractérisation effectuée au temps t=0 par dilution isotopique pour les éléments Cd, Ni, Pb et par ajouts dosés pour l'As (cf. **tableau 7**). Les incertitudes associées sont les incertitudes élargies (k=2) comme décrites au § 4.5.

Élément réglementé	Cadmium	Nickel	Plomb	Arsenic
Valeur certifiée (µg/filtre)	2,95 ± 0,12	0,490 ± 0,028	38,5 ± 1,5	0,470 ± 0,027

Tableau 7 : Valeurs certifiées du matériau de référence et incertitudes élargies associées

5. CONCLUSIONS

Le développement du Matériau de Référence Certifié (MRC) pour les 4 métaux réglementés dans des poussières déposées sur des filtres a nécessité plusieurs étapes.

La première étape a porté sur le choix des particules. Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet ont montré que le matériau de cendres d'incinération urbaines envisagé pour la fabrication d'un Matériau de Référence Certifié (MRC) de filtres impactés de poussières s'est révélé être un bon candidat de par sa quantité disponible, la taille de ses particules après tamisage (PM₁₀) et la teneur des 4 éléments réglementés par les directives européennes.

La seconde étape a conduit à mettre en place une méthode d'imprégnation des particules sur les filtres en quartz : cette technique s'est avérée bien maîtrisée pour obtenir une bonne homogénéité entre filtres chargés en particules.

La troisième étape a consisté à certifier les concentrations des quatre métaux réglementés par la méthode de référence primaire à savoir la dilution isotopique par ICP/MS pour le cadmium, le nickel et le plomb ; la méthode mise en œuvre pour l'arsenic a été la méthode des ajouts dosés.

Enfin, la dernière étape a porté sur l'étude de la stabilité du MRC. Les différents « événements » subis par les filtres, tels que des chutes, des chocs thermiques, des transports en avion n'ont pas montré de variation significative des teneurs des 4 métaux réglementés pour la qualité de l'air, ce qui permet de conclure à une bonne stabilité « mécanique » des particules sur les filtres en quartz. De même, les tests de stabilité au cours du temps permettent d'affirmer que les MRC produits sont stables durant au moins deux ans.

Une comparaison bilatérale a été menée avec l'EMD sur un jeu de 9 filtres et a permis de conforter les conclusions du LNE concernant les valeurs certifiées, l'homogénéité de la production du lot et la bonne stabilité mécanique des MRC suite à leur acheminement par la poste.

En conclusion, cette étude a permis de développer un Matériau de Référence Certifié (MRC) pour l'analyse des métaux réglementés (arsenic, cadmium, nickel, plomb) dans des particules PM₁₀ en suspension dans l'air : il se présente sous la forme de particules contenant des métaux, déposées sur des filtres.

Ce MRC est mis à disposition des laboratoires d'analyses afin qu'ils puissent améliorer la qualité des analyses de métaux dans les particules effectuées pour les AASQA en garantissant leur traçabilité aux étalons de référence.