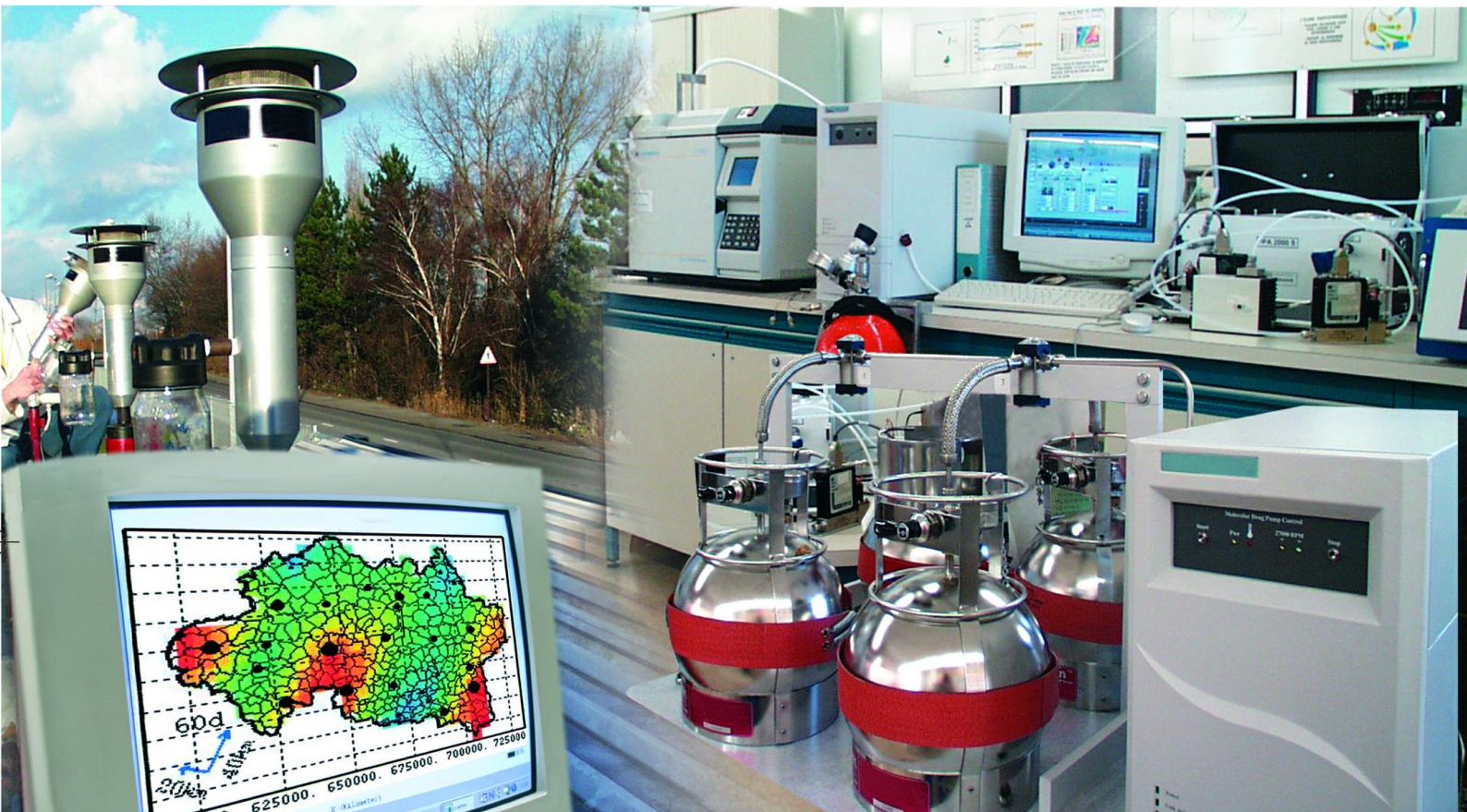




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Caractérisation chimique des particules

Essai de comparaison interlaboratoires sur l'analyse du carbone élémentaire et organique

Décembre 2010

Programme 2010

S.VERLHAC





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, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDTL et aux AASQA.

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



Essai de comparaison interlaboratoires sur l'analyse du carbone élémentaire et organique

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Caractérisation chimique des particules

Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

2010

« S.VERLHAC, L.CHIAPPINI, O.FAVEZ »

Ce document comporte 32 pages

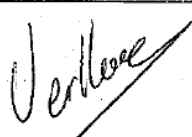

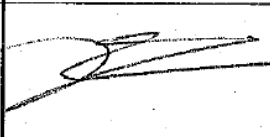
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	S. VERLHAC	E. LEOZ	N. ALSAC
Qualité	Technicien Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
1. INTRODUCTION	8
2. PRINCIPE DE LA METHODE THERMO-OPTIQUE	8
3. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI	9
3.1 Organisation de l'essai.....	9
3.2 Laboratoires participants	10
3.3 Méthodes analytiques utilisées	10
4. PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS	11
4.1 Solution liquide.....	11
4.1.1 homogénéité de la solution liquide	11
4.1.2 stabilité de la solution liquide	12
4.2 Matériaux solides	12
4.2.1 Homogénéité	13
5. TRAITEMENTS STATISTIQUES	15
5.1 Nomenclature.....	15
5.2 Formules appliquées.....	15
6. RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRE	16
6.1 Solutions de glucose	16
6.2 Filtres	20
6.2.1 Filtre blanc.....	20
6.2.2 Filtres N1	21
6.2.3 Filtres N2	23
6.2.4 Filtres N3	25
7. DISCUSSIONS DES RESULTATS	27
8. CONCLUSION	30
9. BIBLIOGRAPHIE	31
10. LISTE DES ANNEXES	32

RESUME

Suite à la Directive européenne intégrée 2008/50/CE imposant la spéciation des PM2.5 en site rural et en l'absence actuelle de norme sur l'analyse du carbone organique et élémentaire, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) a décidé d'organiser un essai de comparaison interlaboratoires avec les laboratoires français réalisant ce type d'analyse en routine et utilisant des instruments thermo-optiques pressentis comment méthode standardisée pour la future norme européenne.

Cet essai confirme la bonne maîtrise globale du processus analytique du carbone organique et élémentaire par ces laboratoires, les coefficients de variation de la répétabilité intra-laboratoire n'excèdent pas de manière générale 10%.

L'incertitude élargie n'excédant pas les 40% (et majoritairement inférieure à 20%) indique de plus une bonne reproductibilité entre les participants pour l'ensemble des résultats traités avec une correction optique en transmission de la pyrolyse du carbone organique.

Le traitement des résultats avec une correction optique en réflectance par un des participants (qui l'utilise en routine) révèle en revanche une plus grande dispersion des résultats et rappelle la nécessité de l'élaboration d'une méthode normalisée.

Ces résultats sont globalement similaires à ceux obtenus lors de précédents exercices d'intercomparaison d'analyse thermo-optique de EC/OC. Il est cependant à noter que d'autres exercices de comparaison inter laboratoires avaient mis en évidence une claire distinction entre les différents protocoles thermo-optiques, ce qui n'est pas le cas ici vraisemblablement en raison du faible nombre de participants.

1. INTRODUCTION

La Directive européenne intégrée 2008/50/CE sur la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe impose depuis 2010 la spéciation chimique des PM_{2.5} en site rural afin de renseigner les niveaux de pollution de fond, de mieux comprendre les phénomènes en zones plus polluées, et d'estimer l'influence du transport longue distance. Cette surveillance des PM_{2.5} en zone rurale comprend la concentration totale en masse, la mesure des anions (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) et cations (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺,) majeurs, du carbone organique (noté OC pour « organic carbon ») et du carbone élémentaire (noté EC pour « elemental carbon »).

Dans la mesure où la spéciation des PM_{2.5} a débuté en 2010, il semble nécessaire et pertinent d'évaluer la capacité des laboratoires à réaliser cette spéciation. Cependant, il n'existe pas à ce jour de méthodes normalisées européennes pour le mesurage de ces espèces dans l'air ambiant, en raison notamment de la nécessité de travaux de validation des méthodes récemment proposées par le CEN/TC 264 sous la forme de rapports techniques (en cours d'approbation par la Commission Européenne). [1-2]

La détermination des fractions OC et EC collectées sur filtres est tout particulièrement sujette à discussion au sein de la communauté scientifique. En effet, plusieurs types de méthodes, basées sur les propriétés thermiques et/ou optiques des particules carbonées, sont actuellement utilisés dans les laboratoires de recherche et d'analyse. Différents exercices de comparaisons inter laboratoires de ces méthodes ont permis de mettre en évidence une bonne concordance des mesures de carbone total (TC = OC + EC) mais une grande disparité pour les mesures de OC et de EC. [3-6]

Sur la base des travaux de recherche antérieurs, le GT 35 du CEN/TC 264, chargé de l'élaboration d'une norme européenne pour le mesurage de EC et OC collectés sur filtres, préconise d'ores et déjà l'utilisation d'une méthode de type thermo-optique. [2]

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) a donc organisé le présent exercice de comparaisons inter laboratoires pour les laboratoires français utilisant cette méthodologie pour l'analyse différée des aérosols carbonés.

NOTE : La fiche LCSQA/CARA 2010 est présentée en annexe 6.

2. PRINCIPE DE LA METHODE THERMO-OPTIQUE

Il existe plusieurs types de méthodes thermo-optiques selon les modalités d'analyses utilisées et décrites ci-après :

La succession de paliers de température, sous atmosphère inerte puis oxydante, permet la séparation du carbone organique et du carbone élémentaire des particules prélevées sur filtre. Une mesure optique de l'opacité du filtre pendant l'analyse permet de corriger les artefacts issus de la pyrolyse du carbone organique lors de la première phase sous atmosphère inerte. Chaque fraction volatilisée est oxydée en CO₂ dans un four de MnO₂. En fonction de l'instrument utilisé, la masse de carbone correspondante est ensuite quantifiée par FID (détecteur à ionisation de flamme) soit directement («DRI Thermal Optical Carbon Analyser») soit après réduction en CH₄ dans un méthaniseur de Ni («Sunset OCEC Instrument »).

Les premiers analyseurs OC/EC développés par Sunset effectuaient une mesure optique uniquement en transmittance à contrario des analyseurs DRI qui utilisaient la réflectance. Aujourd'hui, les deux fabricants proposent les deux types mesures.

La différence principale entre les laboratoires provient du protocole d'analyse utilisé qui définit la température et la durée des paliers ainsi que le mode de mesure de l'opacité du filtre (en transmission ou en réflectance, imposé ou non en fonction de l'âge de l'appareil utilisé). Les différents protocoles utilisés dans le cadre de cet essai sont donnés dans le chapitre 3.3 et détaillés dans l'Annexe 5.

3. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI

3.1 ORGANISATION DE L'ESSAI

- Avril 2010

Un message électronique est envoyé aux laboratoires français faisant usage d'une méthode thermo-optique pour l'analyse du carbone organique et élémentaire, les informant de l'organisation par le LCSQA d'un essai de comparaison interlaboratoire. Ce message était accompagné d'un document décrivant le contexte et le déroulement de l'essai, d'un formulaire de consignes spécifiques à cet essai ainsi que du formulaire d'inscription (Annexes 1 à 4)

- Mai 2010

Chaque laboratoire a reçu un message électronique confirmant sa participation à l'essai de comparaison interlaboratoire et intégrant le numéro d'identification confidentiel.

- 7 juin 2010

Expédition des matériaux d'essais

- 26 juin 2010

Envoi par message électronique du formulaire de rendu des résultats.

- 21 septembre 2010

Réception de l'ensemble des résultats et début de la phase d'analyse statistique des résultats.

Lors du premier envoi, il n'avait pas été ajouté de chloroforme aux solutions de glucose pour les stabiliser (cf. 4.1) et un problème technique sur un appareil a obligé un laboratoire à effectuer les analyses tardivement occasionnant une forte

sous-estimation des concentrations en glucose. C'est pourquoi un nouvel envoi de solutions de glucose a été effectué le 21 février 2011, avec l'accord de tous les participants.

Les derniers résultats d'analyse ont ainsi été réceptionnés le 14 mars 2011.

Seuls sont présentés dans ce rapport les résultats des solutions de glucose correspondant à ce deuxième envoi.

3.2 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Suite à la sollicitation du LCSQA, les cinq laboratoires suivants ont répondu favorablement (par ordre alphabétique):

- L'Ecole des Mines de Douai, Douai
- L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Verneuil en Halatte
- Le Laboratoire d'Aérodynamique Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse
- Le Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, St Martin d'Hères
- Le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif sur Yvette

A notre connaissance, seuls ces 5 laboratoires français utilisent la méthode thermo-optique pour faire des analyses routinières en laboratoire, ce qui explique le faible nombre de participants.

3.3 METHODES ANALYTIQUES UTILISEES

L'objectif de cet essai de comparaison interlaboratoires est d'identifier et de comprendre les incertitudes de mesures dans l'état actuel des techniques et des méthodes utilisées alors même que la méthode normalisée n'a pas été établie.

Dans ce contexte, il a été demandé à chaque laboratoire d'utiliser sa méthode d'analyse habituelle. Le tableau 1 présente les méthodes d'analyse utilisées par chacun des participants. Le détail des programmes de température est présenté en annexe 5. Les laboratoires 1, 2, 4 et 5 ont utilisés un instrument de type « Sunset », alors que le laboratoire 3 a utilisé un instrument de type « DRI ».

Tableau 1: Méthodes d'analyse utilisées en routine par les laboratoires

Laboratoire	Méthode	Correction Optique
1	EUSAAR2	transmittance
2	NIOSH 5040	transmittance
3	IMPROVE	reflectance
4	EUSAAR2	transmittance
5	EUSAAR2	transmittance

Par souci de comparabilité, l'ensemble des données utilisées pour l'exploitation des résultats provient d'une correction de l'artefact dû à la pyrolyse du carbone organique par une mesure optique en transmittance. Il est néanmoins à noter que le laboratoire 3 a habituellement recouru à une mesure en réflectance pour la correction de cet artefact.

4. PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS

Deux types de matériaux d'essai ont été préparés et expédiés par l'INERIS :

4.1 SOLUTION LIQUIDE

Une solution de glucose à environ 2gC/L a été préparée et conditionnée en 6 flacons de 10mL, chacun contenant 10µL de chloroforme pour éliminer toute souche bactérienne et ainsi stabiliser la solution. Cinq flacons ont été envoyés aux laboratoires participants pour analyse et le 6^{ème} flacon conservé afin d'effectuer une étude de la stabilité de la solution durant la phase d'analyse des laboratoires.

4.1.1 HOMOGENEITE DE LA SOLUTION LIQUIDE

L'homogénéité de chacune des 6 solutions a été évaluée afin de déterminer un éventuel biais sur les résultats dû à la préparation des solutions. Pour ce faire chaque solution de glucose a été analysée 10 fois par HPLC/UV.

Le tableau 2 présente les moyennes et écarts types obtenus sur chaque solution.

Le tableau 3 présente la moyenne et l'écart type globale de l'ensemble des 6 solutions ainsi que la dispersion des résultats.

Tableau 2 : Moyennes et écarts types des 6 solutions de glucose analysés 10 fois par HPLC/UV

gC/l	Solutions					
	1	2	3	4	5	6
Moyenne	1,99	1,99	1,97	1,98	1,96	1,99
écart type	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01

Tableau 3 : Moyenne, écart type et dispersion de l'ensemble des 6 solutions de glucose.

Moyenne globale (gC/l)	1,98
Ecart type (gC/l)	0,02
dispersion	0,9%

Au vu des résultats d'analyse, les solutions mises à disposition des participants peuvent être considérées comme homogènes.

Une dispersion de 1% entre les solutions sera prise en compte lors de l'interprétation des résultats finaux.

4.1.2 STABILITE DE LA SOLUTION LIQUIDE

La stabilité d'une 6^{ème} solution a été évaluée à J+5 et J+12 correspondant au laps de temps maximum laissé au laboratoire pour effectuer les analyses demandées.

Le tableau 4 présente les moyennes et écarts types obtenus lors de l'analyse de la solution 6 à J=0 (17 février 2011, jour de la préparation de la solution), J+5 (22 février 2011, jour de réception du matériau d'essai par les participants et J+12 (1^e mars 2011, dernier jour d'analyse avant rendu des résultats).

Tableau 4 : Moyenne et écart type de la solution 6 en glucose à J0, J+5 et J+12

gC/l	Date d'analyse solution 6		
	17-févr.	22-févr.	1-mars
Moyenne	1,99	1,99	2,02
écart type	0,01	0,02	0,02

Le tableau 5 présente la moyenne et l'écart type globaux des 3 jours d'analyse de la solution 6.

Tableau 5 : Moyenne, écart type et dispersion globaux de la solution 6 en glucose sur les 3 jours d'analyse.

Moyenne globale (gC/l)	2,00
Ecart type (gC/l)	0,01
dispersion	1%

Les résultats obtenus confirment la bonne stabilité des solutions de glucose dans le temps imparti aux laboratoires pour effectuer les analyses avec une dispersion proche de celle obtenue lors de l'étude de l'homogénéité des solutions de glucose.

4.2 MATERIAUX SOLIDES

Les matériaux solides consistent en des poinçons de 1,5 cm² réalisés sur des filtres WATMAN QMA de 150 cm de diamètre. Les prélèvements de PM₁₀ ont été effectués par DA80 (Digitel) en zone urbaine pendant 24 h. Trois filtres présentant des niveaux de concentration différents, notés niveau 1, niveau 2 et niveau 3, ont été choisis. Chaque laboratoire reçoit trois poinçons de chaque filtre ainsi que trois poinçons d'un filtre « blanc de laboratoire » (soit 12 poinçons). Les filtres de prélèvements et les blancs de laboratoire sont conditionnés préalablement par calcination à 500°C pendant 1h.

Le filtre de niveau 1 a été prélevé à Rouen en octobre 2009 (PM₁₀~10 µg.m⁻³) par Air Normand dans le cadre du programme CARA.

Le filtre de niveau 2 a été prélevé à Rouen en octobre 2009 ($PM_{10} \sim 45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) par Air Normand dans le cadre du programme CARA.

Le filtre de niveau 3 a été prélevé à Lens en septembre 2009 ($PM_{10} \sim 70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) par Atmo Nord Pas de Calais dans le cadre de programme CARA.

4.2.1 HOMOGENEITE

Des tests d'homogénéité ont été effectués à l'INERIS sur 3 filtres aux caractéristiques *a priori* proches des filtres envoyés dans le cadre de l'EIL (même site de prélèvement, même période, même concentration en PM_{10}). 18 poinçons ont été réalisés sur chaque filtre puis analysés. Les tableaux 6 à 8 présentent les moyennes, écarts types et dispersions obtenus en OC, EC et TC sur les 18 poinçons réalisés sur chacun des 3 filtres.

Globalement, on peut constater une faible dispersion des résultats (<5% pour TC), ce qui confirme une bonne homogénéité sur l'ensemble de la surface des filtres. A noter que la dispersion obtenue sur le test d'homogénéité tient compte également de la dispersion liée à l'utilisation de l'instrument (de l'INERIS) et pas uniquement de l'hétérogénéité du filtre.

A titre de comparaison, lors de l'essai de comparaison interlaboratoires organisé par le JRC avec les laboratoires du réseau AQUILA (Air Quality Reference Laboratories), une dispersion de 4% en TC avait été calculée sur un filtre prélevé par DA80 [5]. Pour les filtres de type N2 et N3 la dispersion est inférieure à cette valeur. Seul le filtre N1 présente une dispersion légèrement supérieure (4,8%), ce qui peut s'expliquer par ses faibles teneurs en TC (moyenne de $13,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Ces résultats sont également en bon accord avec les résultats obtenus pour un test d'homogénéité réalisé lors d'une étude LCSQA en 2009 [7].

Tableau 6 : Moyenne, écart type et dispersion en OC, EC et TC obtenus sur 18 poinçons d'un filtre répondant aux caractéristiques du filtre N1

	Caractéristiques similaires au filtre N1		
	OC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	EC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	TC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
moyenne	10,0	3,6	13,6
écart type	0,6	0,1	0,7
dispersion	6,1%	3,3%	4,8%

Tableau 7 : Moyenne, écart type et dispersion en OC, EC et TC obtenus sur 18 poinçons d'un filtre répondant aux caractéristiques du filtre N2

	Caractéristiques similaires au filtre N2		
	OC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	EC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	TC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
moyenne	21,4	8,0	29,5
écart type	0,5	0,3	0,5
dispersion	2,2%	3,5%	1,9%

Tableau 8 : Moyenne, écart type et dispersion en OC, EC et TC obtenus sur 18 poinçons d'un filtre répondant aux caractéristiques du filtre N3

	Caractéristiques similaires au filtre N3		
	OC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	EC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	TC($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
moyenne	27,5	8,3	35,8
écart type	0,6	0,2	0,7
dispersion	2,3%	2,7%	1,9%

Les écarts-types obtenus lors des tests décrits ci-dessus seront pris en compte pour l'exploitation des résultats des participants comme la valeur correspondante à l'incertitude inhérente au système de prélèvement et au poinçonnage des filtres. Ils seront comparés aux écarts-types des résultats donnés par chaque participant.

5. TRAITEMENTS STATISTIQUES

L'ensemble des formules utilisées pour la réalisation du traitement statistique de cet essai est issu de la norme NF-ISO-5725-2 : Exactitude des résultats et méthodes de mesure.

5.1 NOMENCLATURE

n_{ij} est le nombre de résultats d'essai pour le laboratoire i au niveau j

y_{ijk} est un de ces résultats d'essai

p_j est le nombre de laboratoire rapportant au moins un résultat d'essai pour le niveau j

5.2 FORMULES APPLIQUEES

Ecart-type d'un résultat d'essai pour le laboratoire i au niveau j

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}$$

Moyenne d'un résultat d'essai pour le laboratoire i au niveau j

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

Moyenne générale d'un résultat d'essai pour l'ensemble des laboratoires

$$\hat{m}_j = \bar{\bar{y}}_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

Variance de répétabilité

$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

Variance interlaboratoire

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{\bar{n}_j}$$

où

$$\begin{aligned} s_{dj}^2 &= \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 \\ &= \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right] \end{aligned}$$

et

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

Variance de reproductibilité

$$s_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2$$

6. RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRE

6.1 SOLUTIONS DE GLUCOSE

Les solutions de glucose sont couramment utilisées par les laboratoires pour calibrer et étalonner la mesure de OC et TC. Il est à noter qu'il n'existe, à l'heure actuelle, pas de matériau de référence pour EC.

Nous soulignons ici la nécessité d'utiliser des solutions de glucose fraîchement préparées, conservées au réfrigérateur et/ou contenant un bactéricide pour la réalisation de ce type d'étalonnage.

Il a été demandé à chaque participant d'analyser 4 volumes différents (10, 20, 30 et 40 µl) d'une solution de glucose de concentration connue analysée par ailleurs par HPLC/UV en les déposant sur des poinçons de filtres calcinés.

Le tableau 9 présente les moyennes, écarts types et coefficients de variation de la répétabilité intra laboratoire noté CV_r , correspondant au rapport de l'écart type du laboratoire et de la moyenne du laboratoire en pourcent, obtenu par chaque laboratoire pour les différents volumes de solutions analysés.

Note : Le laboratoire 3 n'a pas effectué l'analyse du volume de 40 µl pour des raisons techniques. Habituellement, le laboratoire 3 effectue son étalonnage en plusieurs points mais sur des volumes plus faibles. Le DRI n'étant pas adapté pour des volumes supérieurs à 10 µl.

Tableau 9 : Moyennes, écarts types et CV_r obtenus par les laboratoires pour les différents volumes analysés

		Volume de sucrose analysée (µl)			
labo 1		10	20	30	40
EC (µg)	Moyenne	0,1	0,2	0,0	0,0
	Ecart type	0,1	0,3	0,0	0,0
	CV _r	-	-	-	-
OC (µg)	Moyenne	20,9	38,4	66,4	88,5
	Ecart type	0,4	0,4	0,7	1,8
	CV _r	2%	1%	1%	2%
TC (µg)	Moyenne	21,0	38,6	66,4	88,5
	Ecart type	0,5	0,4	0,7	1,8
	CV _r	2%	1%	1%	2%
<hr/>					
labo 2		10	20	30	40
EC (µg)	Moyenne	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Ecart type	-	-	-	-
	CV _r	-	-	-	-
OC (µg)	Moyenne	18,5	37,7	56,2	75,9
	Ecart type	0,7	1,4	0,6	2,6
	CV _r	4%	4%	1%	3%
TC (µg)	Moyenne	18,5	37,7	56,2	75,9
	Ecart type	0,7	1,4	0,6	2,6
	CV _r	4%	4%	1%	3%
<hr/>					
labo 3		10	20	30	40
EC (µg)	Moyenne	0,9	5,5	10,2	-
	Ecart type	0,2	0,9	2,1	-
	CV _r	21%	17%	21%	-
OC (µg)	Moyenne	18,0	42,3	66,3	-
	Ecart type	0,3	1,0	3,3	-
	CV _r	2%	2%	5%	-
TC (µg)	Moyenne	19,0	47,8	76,5	-
	Ecart type	0,4	0,1	1,3	-
	CV _r	2%	0%	2%	-
<hr/>					
labo 4		10	20	30	40
EC (µg)	Moyenne	0,0	0,0	0,0	0,0
	Ecart type	0,0	0,0	0,0	0,0
	CV _r	-	-	-	-
OC (µg)	Moyenne	18,5	39,9	64,1	84,6
	Ecart type	0,2	2,6	1,6	2,0
	CV _r	1%	7%	2%	2%
TC (µg)	Moyenne	18,5	39,9	64,1	84,6
	Ecart type	0,2	2,6	1,6	2,0
	CV _r	1%	7%	2%	2%
<hr/>					
labo 5		10	20	30	40
EC (µg)	Moyenne	0,0	0,0	0,0	0,0
	Ecart type	0,0	0,0	0,0	0,0
	CV _r	-	-	-	-
OC (µg)	Moyenne	20,8	40,5	61,5	81,5
	Ecart type	0,3	1,3	0,2	2,4
	CV _r	1%	3%	0%	3%
TC (µg)	Moyenne	20,8	40,5	61,5	81,5
	Ecart type	0,3	1,3	0,2	2,4
	CV _r	1%	3%	0%	3%

Un problème technique est mis en lumière pour le laboratoire 3, celui-ci mesurant du carbone élémentaire pour les solutions de glucose (purement organiques). Le laboratoire 3 explique ces résultats par un problème sur la correction optique,, aucun pic n'étant observé sur les chromatogrammes pour les derniers paliers de température sous atmosphère oxydante.

La figure 1 présente l'histogramme des moyennes des résultats en TC des laboratoires pour chaque volume de solution analysé.

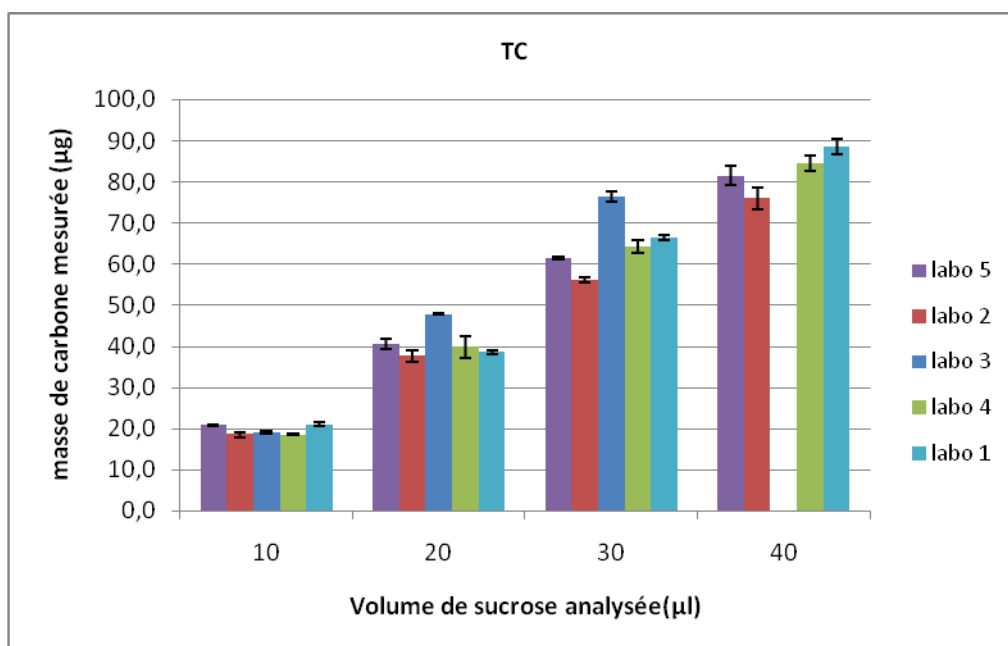


Figure 1 : Histogramme des moyennes en TC des laboratoires pour chaque volume de solution analysé

On remarque une bonne répétabilité des analyses avec des CV_r tous inférieurs à 5%, correspondant au critère actuellement recommandé par le CEN/TC 264 [2], sauf pour le laboratoire 4 sur le volume de 20µl qui obtient un $CV_{rép}$ de 7%. Cette dernière valeur peut être liée à l'incertitude engendrée par le dépôt d'un faible volume sur un filtre. L'utilisation de seringues occasionnant des problèmes de gouttes, la méticulosité de l'opérateur devient un paramètre important.

On constate, de plus, des valeurs nettement supérieures pour le laboratoire 3 sur les volumes 20 et 30 µL pour lesquels une quantité importante d'EC a été mesurée (correspondant respectivement à 11 et 13% de la quantité de TC).

Globalement, plus les volumes déposés sont importants, plus les écarts entre les laboratoires le sont aussi, ce qui semble indiquer des écarts de linéarité entre les différents participants. Les courbes d'étalonnages, obtenues à partir des données du tableau 9, sont présentées sur la figure 2.

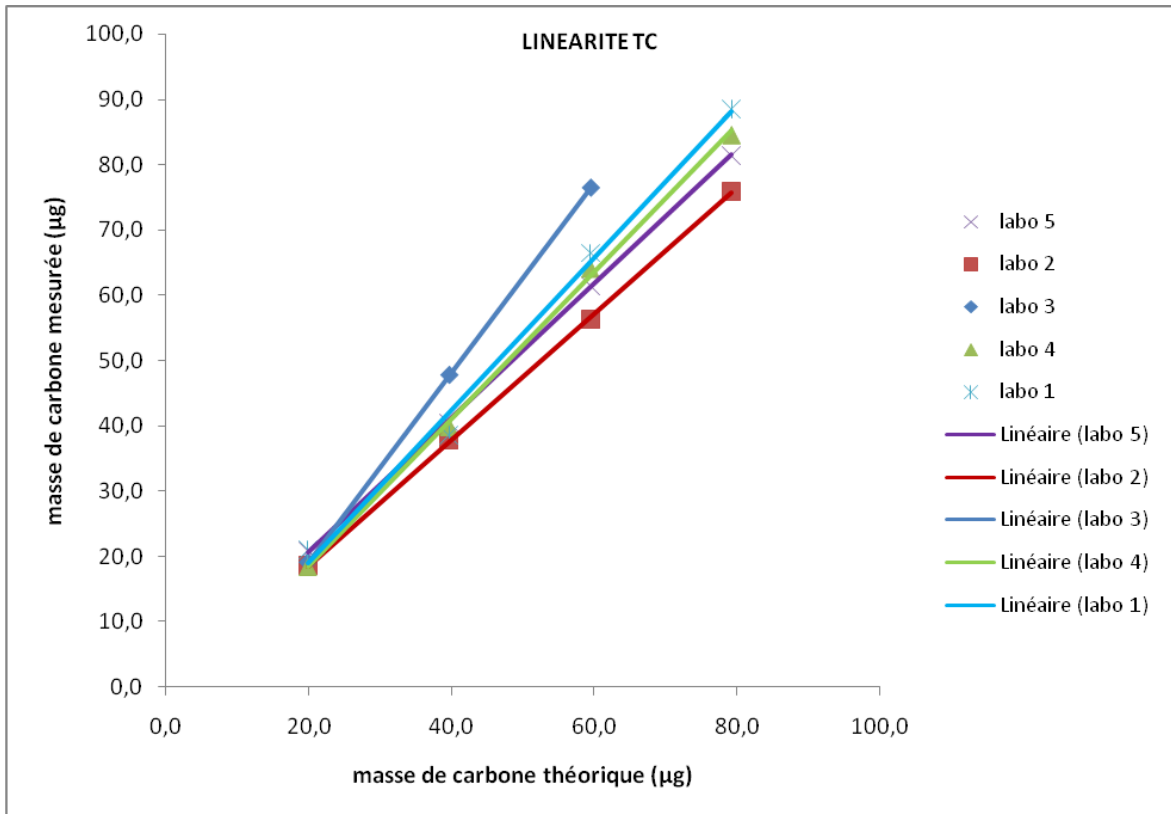


Figure 2 : Courbe d'étalonnage des laboratoires participants

Pour cette étude de linéarité, les courbes n'ont volontairement pas été forcées par 0. Le tableau 10 présente les valeurs des régressions linéaires obtenues ainsi que les coefficients de détermination résultants pour chaque laboratoire.

Tableau 10 : Régressions linéaires et coefficients de déterminations obtenus par chaque laboratoire sur l'analyse d'une solution de glucose

Laboratoire	Régression linéaire	Coefficient de détermination
1	$y = 1,1622x - 3,9635$	$R^2 = 0,9934$
2	$y = 0,9611x - 0,545$	$R^2 = 0,9999$
3	$y = 1,4486x - 9,6592$	$R^2 = 1$
4	$y = 1,1228x - 3,8767$	$R^2 = 0,999$
5	$y = 1,0245x + 0,285$	$R^2 = 0,9999$

L'ensemble des laboratoires obtient des coefficients de détermination excellents mais cela reste à relativiser compte tenu du faible nombre de points.

Le laboratoire 3 présente une ordonnée à l'origine et une pente d'environ $-10\mu\text{g}$ et $1,45$ respectivement. Ce manque de justesse s'explique par des problèmes techniques rencontrés lors de l'analyse des solutions de glucose. En effet, le mode de calibration au glucose sur des volumes supérieurs à $10\ \mu\text{l}$ n'est pas adapté à l'appareil utilisé par le laboratoire 3.

Les laboratoires 1 et 4 présentent une ordonnée à l'origine d'environ $-4\mu\text{g}$ alors que l'offset correspondant aux laboratoires 2 et 5 est inférieur à $\pm 1\mu\text{g}$. En ne considérant que les valeurs de pentes, les laboratoires 5, 4 et 1 semblent surestimer la concentration théorique de 2, 12 et 16% respectivement, alors que le laboratoire 2 semble la sous-estimer de 4%.

Il est néanmoins à noter que ces résultats ne tiennent pas compte d'éventuels blancs d'instrument et de filtre, ceux-ci n'ayant pas été déterminés pour ces tests de linéarité (pas de valeur pour une concentration théorique de $0\mu\text{g}$). Un forçage par 0 pour ces courbes d'étalonnage laisse supposer une sous-estimation d'environ 5% pour le laboratoire 2 et des surestimations d'environ 3, 6 et 10% respectivement pour les laboratoires 5, 4 et 1, en accord avec les préconisations actuelles du rapport technique du CEN/TC 264 ($\pm 10\%$) [2].

6.2 FILTRES

Pour chacun des filtres analysés seront présentés dans un premier temps les résultats pour l'ensemble des laboratoires puis détaillés par laboratoire.

Il a été calculé le coefficient de variation de la reproductibilité inter laboratoire noté CV_R correspondant au rapport de l'écart type de la population et de la moyenne de la population en pourcent. Le coefficient de variation de la répétabilité intra laboratoire globale noté $CV_{\text{rép}}$ correspond à la moyenne des CV_r .

Il a été de plus estimé une incertitude élargie en se basant sur la norme NF EN ISO/CEI 17025⁸ qui permet l'utilisation du coefficient de reproductibilité selon la formule :

$$\text{Incertitude élargie} = 2 \times CV_R$$

6.2.1 FILTRE BLANC

Le tableau 11 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des laboratoires, le tableau 12 détaille les résultats de chaque laboratoire.

Tableau 11 : Résultats obtenus pour le filtre blanc pour l'ensemble des laboratoires

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne Population $\mu\text{g}/\text{cm}^2$</i>	<i>Ecart-type Population $\mu\text{g}/\text{cm}^2$</i>
OC	0,44	0,38
EC	0,08	0,11
TC	0,52	0,36
rapport EC/OC	0,03	0,09

Tableau 12 : Résultats obtenus pour le filtre blanc pour chaque laboratoire

N° Labo	OC			EC			TC			rapport EC/OC		
	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne	Ecart-type	CVr
1	0,57	0,55	95%	0,00	0,00		0,57	0,55	95%	0,00	0,00	
4	0,08	0,08	97%	0,00	0,00		0,08	0,08	97%	0,00	0,00	
3	0,82	0,71	87%	0,15	0,13	90%	0,97	0,85	87%	0,18	0,03	16%
2	0,00	0,00		0,24	0,42	173%	0,24	0,42	173%			
5	0,72	0,48	67%	0,00	0,00		0,72	0,48	67%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0

Hormis le laboratoire 2, l'ensemble des laboratoires obtiennent des valeurs de EC nulles et/ou inférieures à OC, ce qui est attendu pour des blancs de filtre.

Le rapport technique du CEN/TC 264 [2] conseille une moyenne en OC des blancs inférieure à $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour un écart type inférieur à $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. L'ensemble des valeurs des blancs mesurées dans le cadre de cet EIL sont inférieures aux recommandations du rapport technique.

6.2.2 FILTRES N1

Le tableau 13 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des laboratoires, le tableau 14 détaille les résultats de chaque laboratoire.

Tableau 13 : Résultats obtenus pour le filtre N1 pour l'ensemble des laboratoires

Substances ou Paramètres	Moyenne Population $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type Population $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr en %	CVrép en %	Incertitude élargie %
OC	14,07	1,35	9,6%	5,2%	19%
EC	5,21	0,35	6,8%	3,9%	14%
TC	19,28	1,32	6,9%	3,9%	14%
rapport EC/OC	0,38	0,05	13,8%	7,4%	28%

Tableau 14 : Résultats obtenus pour le filtre N1 pour chaque laboratoire

N° Labo	OC			EC			TC			rapport EC/OC		
	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne	Ecart-type	CVrép
1	11,98	0,03	0%	5,44	0,08	1%	17,41	0,11	1%	0,46	0,01	1%
4	14,84	1,23	8%	4,97	0,22	4%	19,81	1,31	7%	0,34	0,03	8%
3	15,59	1,26	8%	5,34	0,35	6%	20,93	1,08	5%	0,34	0,04	13%
2	13,92	1,21	9%	4,73	0,15	3%	18,65	1,09	6%	0,34	0,04	11%
5	14,03	0,09	1%	5,59	0,24	4%	19,62	0,27	1%	0,40	0,02	4%

Les figures 3 et 4 présentent la répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écarts-types pour la mesure de TC et du rapport EC/OC.

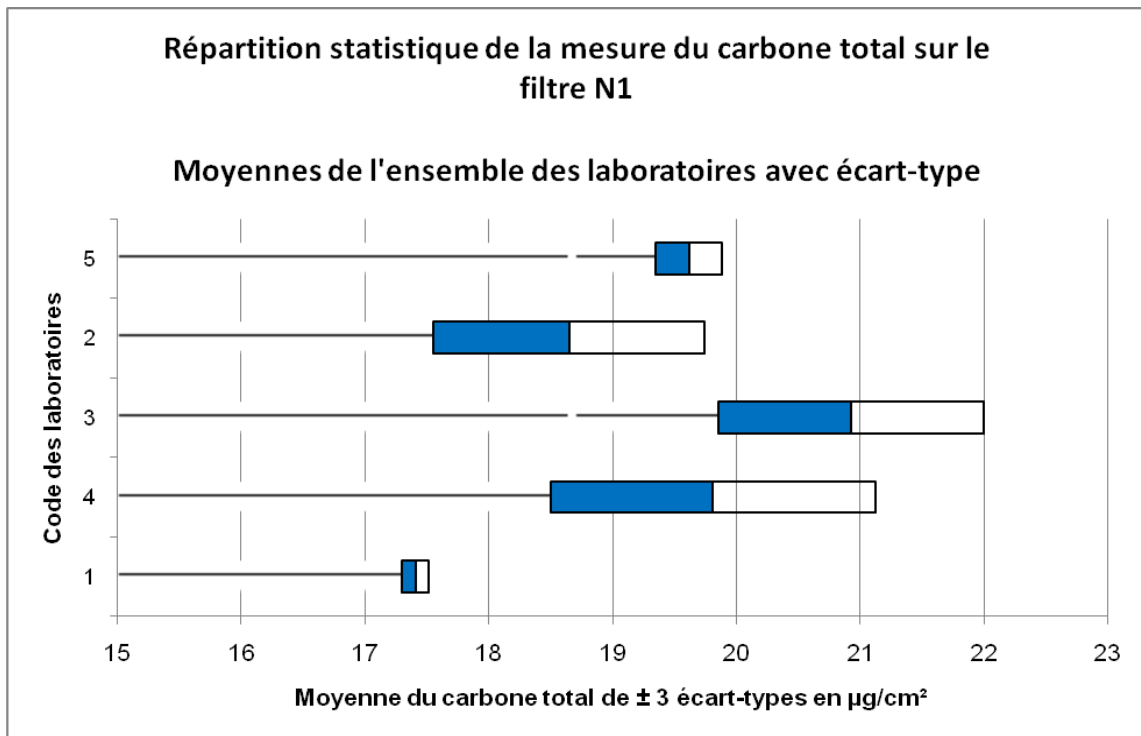


Figure 3 : Répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écarts-type pour la mesure de TC pour N1

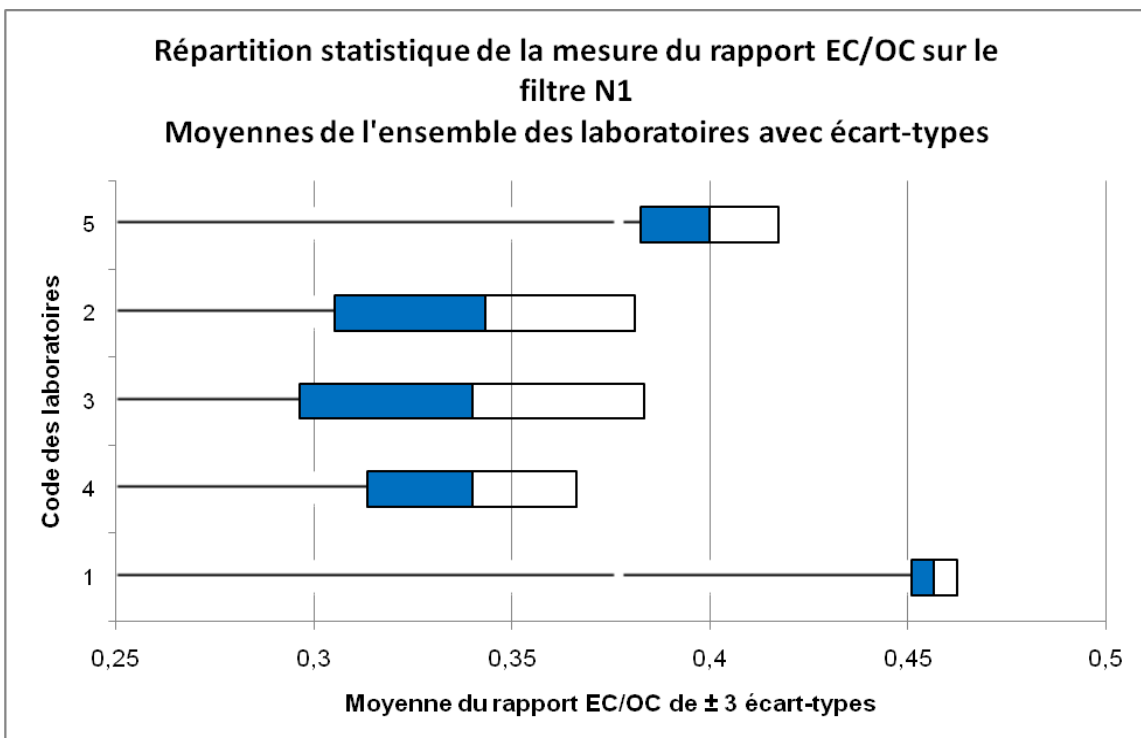


Figure 4 : Répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écarts-type pour la mesure du rapport EC/OC pour N1

Une attention particulière est portée ici à la détermination du carbone total (TC) et au rapport EC/OC car ces deux paramètres résultent directement des mesures (teneur en carbone et correction optique) réalisées lors de l'analyse thermo-optique. Les concentrations en OC et EC, obtenues à l'aide de la combinaison de ces mesures, sont discutées plus en détail dans la partie 7.

Il est à noter une bonne répétabilité des laboratoires 1 et 5 (1% pour TC). Les autres laboratoires présentent une répétabilité comprise entre 5 et 7% pour TC, ce qui peut partiellement être attribué aux faibles teneurs en EC et OC du filtre N1.

Une incertitude élargie inférieure à 20% est obtenue pour chacun des paramètres (OC, EC et TC).

Par rapport aux autres participants, le laboratoire 1 sous-estime la valeur en TC (et OC) d'environ $2\mu\text{gC}/\text{cm}^2$, ce qui correspond à 1.5 fois l'écart type de la population. Ramené à un volume type de 720m^3 prélevé par DA80 en 24h, cela correspondrait néanmoins à un écart inférieur à $0.5\mu\text{gC}/\text{m}^3$.

Le laboratoire 1 présente également un rapport EC/OC significativement supérieur à celui des laboratoires 2, 3 et 4 (0,46 contre 0,34 pour ces trois derniers), le laboratoire 5 se situant entre ces deux groupes (40%). Ainsi, les écarts observés pour N1 ne peuvent être attribués ni au type d'appareil ni au protocole d'analyse utilisé.

6.2.3 FILTRES N2

Le tableau 15 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des laboratoires, le tableau 16 détaille les résultats de chaque laboratoire.

Tableau 15 : Résultats obtenus pour le filtre N2 pour l'ensemble des laboratoires

Substances ou Paramètres	Moyenne Population $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type Population $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVR en %	CVrép en %	Incertitude élargie %
OC	49,20	4,48	9,1%	3,8%	18%
EC	18,62	3,66	19,7%	8,7%	39%
TC	67,82	3,12	4,6%	1,4%	9%
rapport EC/OC	0,39	0,11	28,4%	12,2%	57%

Tableau 16 : Résultats obtenus pour le filtre N2 pour chaque laboratoire

N° Labo	OC			EC			TC			rapport EC/OC		
	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVR	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVR	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVR	Moyenne	Ecart-type	CVR
1	41,58	0,87	2%	23,02	0,78	3%	64,60	0,90	1%	0,55	0,03	5%
4	48,90	2,22	5%	19,18	1,60	8%	68,08	1,49	2%	0,39	0,05	12%
3	51,39	3,84	7%	20,65	3,45	17%	72,04	0,59	1%	0,41	0,10	24%
2	51,47	1,75	3%	13,49	1,81	13%	64,96	0,87	1%	0,26	0,04	17%
5	52,67	0,85	2%	16,75	0,25	1%	69,42	0,72	1%	0,32	0,01	4%

Les figures 5 et 6 présentent la répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écarts-types pour la mesure de TC et du rapport EC/OC.

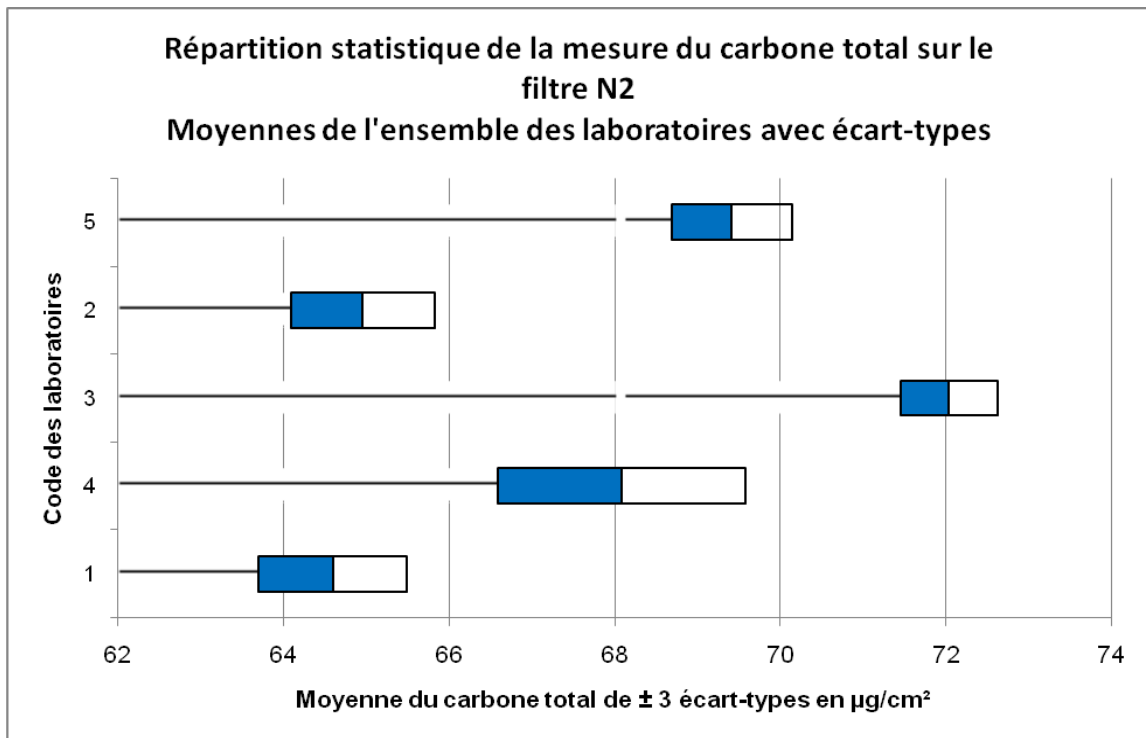


Figure 5 : Répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écart-type pour la mesure de TC pour N2

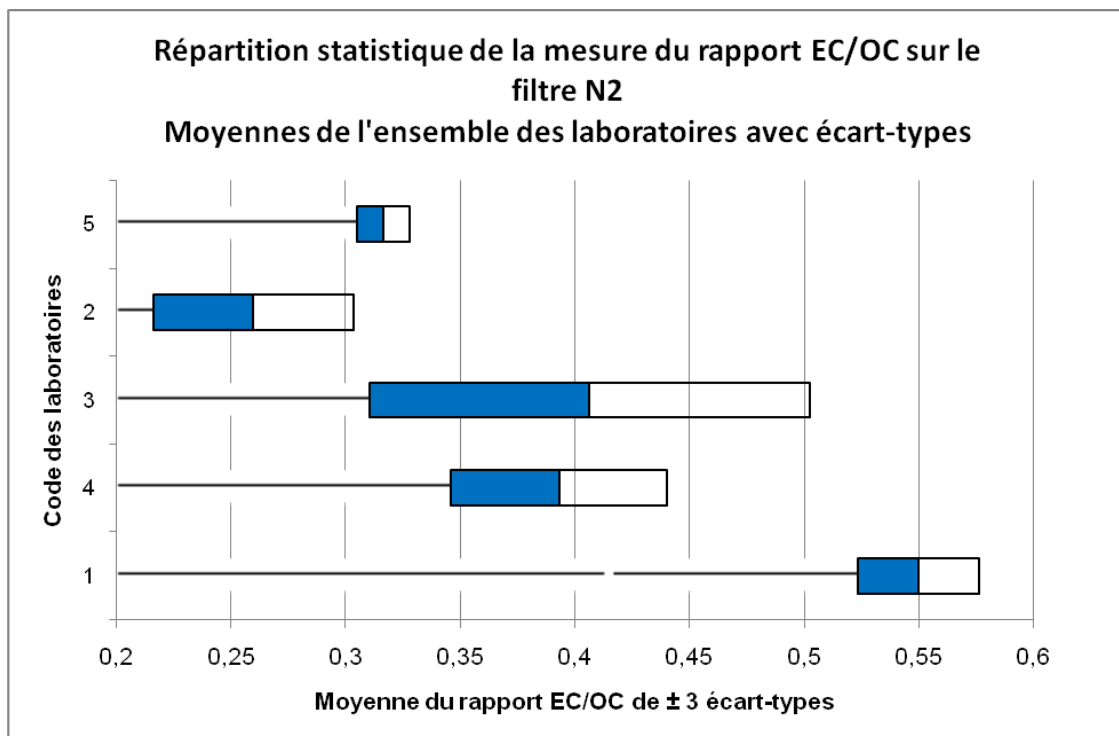


Figure 6 : Répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écart-type pour la mesure du rapport EC/OC pour N2

Les CVr restent inférieurs à 10% pour OC et TC mais deviennent un peu plus conséquents pour EC, en particulier pour les laboratoires 2 et 3 (respectivement 13 et 17%).

De la même façon, l'incertitude élargie est inférieure à 20% pour OC (et inférieure à 10% pour TC) mais avoisine 40% pour EC.

Une forte dispersion est obtenue pour les rapports EC/OC, compris entre 0,26 (laboratoire 2) et 0,55 (laboratoire 1).

L'ensemble de ces résultats est très probablement lié aux fortes teneurs en carbone sur le filtre N2 (environ 3,5 fois plus chargé que le filtre N1, en OC et en EC). En particulier, les fortes teneurs en EC (18,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en moyenne pour les cinq laboratoires) sont susceptibles de rendre inopérante la correction par méthode optique de l'artefact de pyrolyse du OC.

6.2.4 FILTRES N3

Le tableau 17 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des laboratoires, le tableau 18 détaille les résultats de chaque laboratoire.

Tableau 17 : Résultats obtenus pour le filtre N3 pour l'ensemble des laboratoires

Substances ou Paramètres	Moyenne Population $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type Population $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVR en %	CVrép en %	Incertitude élargie %
OC	24,10	1,15	4,8%	1,5%	10%
EC	7,72	0,77	10,0%	2,2%	20%
TC	31,82	1,02	3,2%	1,1%	6%
rapport EC/OC	0,32	0,04	13,6%	2,9%	27%

Tableau 18 : Résultats obtenus pour le filtre N3 pour chaque laboratoire

N° Labo	OC			EC			TC			rapport EC/OC		
	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ecart-type $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CVr	Moyenne	Ecart-type	CVr
1	22,31	0,08	0%	8,30	0,12	1%	30,61	0,19	1%	0,37	0,01	2%
4	24,59	0,86	3%	6,91	0,36	5%	31,51	0,58	2%	0,28	0,03	9%
3	25,27	0,39	2%	8,10	0,21	3%	33,37	0,59	2%	0,32	0,00	0%
2	24,67	0,17	1%	6,86	0,07	1%	31,54	0,13	0%	0,28	0,01	2%
5	23,66	0,32	1%	8,44	0,08	1%	32,10	0,25	1%	0,36	0,01	2%

Les figures 7 et 8 présentent la répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écarts-types pour la mesure de TC et du rapport EC/OC.

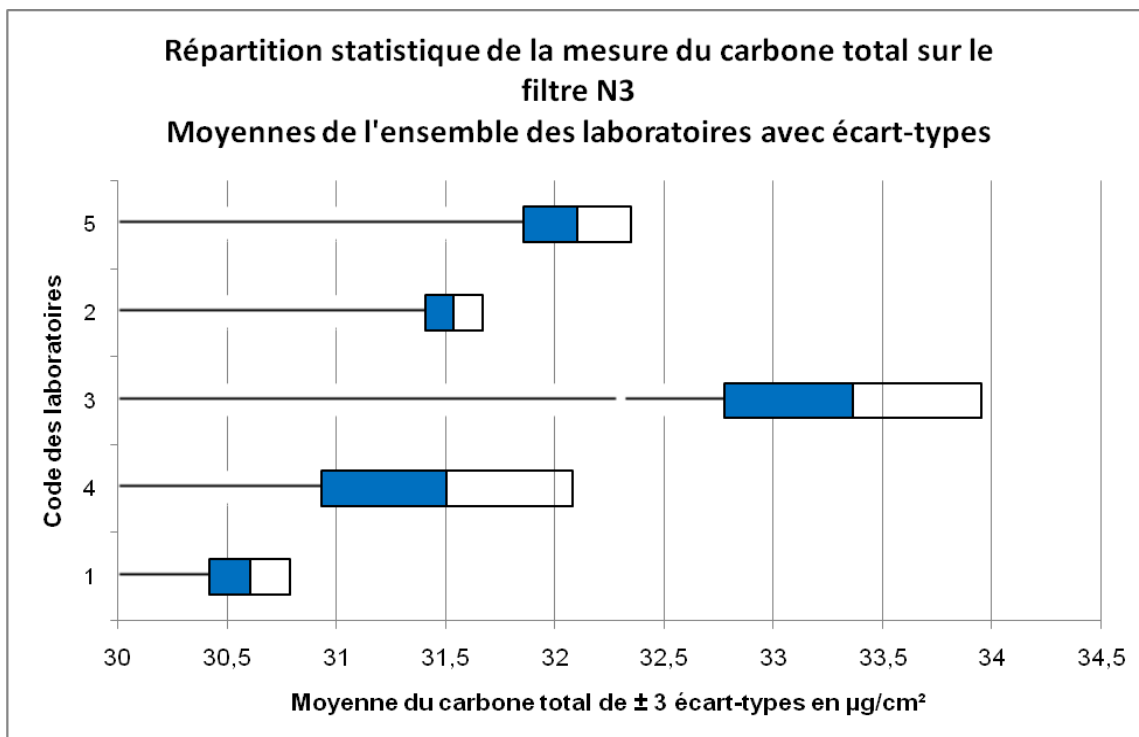


Figure 7 : Répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écart-type pour la mesure de TC pour N3

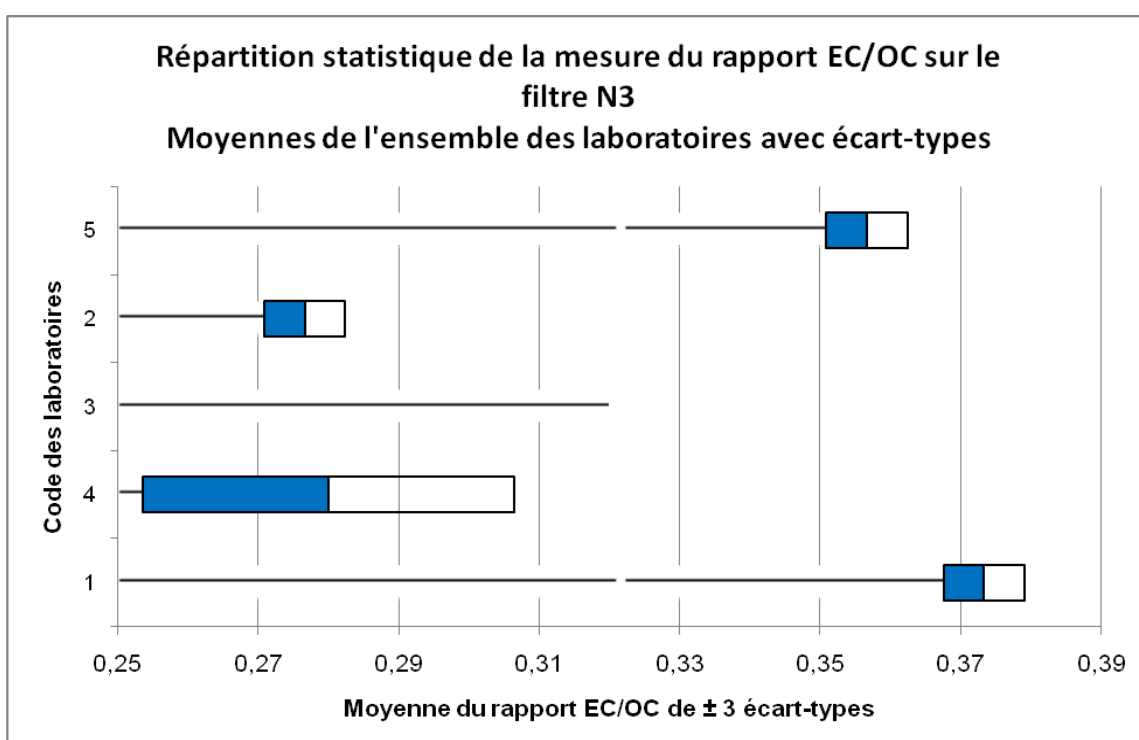


Figure 8 : Répartition statistique des moyennes des laboratoires avec leur écart-type pour la mesure du rapport EC/OC pour N3

Il est à noter que, malgré une concentration en PM_{10} nettement supérieure au filtre N2, les concentrations en OC sur le filtre N3 sont environ deux fois plus faibles que celles du filtre N2, et celles en EC trois fois plus faibles.

Les valeurs de répétabilité restent toutes inférieures à 5%, quelques soient le laboratoire et le paramètre mesuré (OC, EC et TC).

A l'image du filtre N1, les incertitudes élargies sont inférieures à 20% en OC, EC et TC.

Comme pour les filtres N1 et N2, le laboratoire 1 présente les plus faibles concentrations en TC, et le laboratoire 3 les plus fortes, mais les écarts par rapport aux autres participants restent inférieurs à 10%.

Une forte dispersion est à nouveau observée pour le rapport EC/OC, les laboratoires 1 et 5 présentant des rapports de 0,36-0,37 et les laboratoires 2 et 4 présentant des rapports de 0,28.

7. DISCUSSIONS DES RESULTATS

Répétabilité

Il est tout d'abord à noter une bonne répétabilité des analyses de TC pour chacun des participants, confirmant la bonne maîtrise du processus analytique des appareils thermo-optiques. Trois laboratoires sur cinq présentent néanmoins une répétabilité supérieure à 5% pour OC et EC sur les filtres N1 (le moins chargé) et N2 (le plus chargé en carbone). De même, un laboratoire présente une répétabilité supérieure à 5% pour une analyse de solution de glucose. Ainsi, le critère de 5% actuellement préconisé par le rapport technique en cours d'approbation [2] pourrait être difficile à respecter dans certains cas.

Reproductibilité et incertitude

Malgré l'hétérogénéité des appareils et des méthodes utilisées lors de cet EIL, on constate une bonne reproductibilité des analyses de TC. En effet, pour les filtres, le CV_R est toujours inférieur à 7% et l'écart relatif maximum d'un laboratoire par rapport à la moyenne ne dépasse jamais 12%. Ces résultats sont aussi satisfaisants, voire meilleurs, que ceux obtenus lors de précédents EIL européens [5-6].

De même, comme illustré par la Figure 9, une assez bonne reproductibilité est obtenue pour le mesurage de OC et EC (CV_R toujours inférieur à 10% pour OC et 20% pour EC). A titre d'exemple, lors d'un EIL européen organisé en 2010 par le GGD Amsterdam avec différents membres du CEN/TC 264/WG 35, des CV_R compris entre 8 et 15% pour OC et 18 et 31% pour EC avaient été obtenus pour des filtres présentant des caractéristiques similaires à ceux testés ici [6].

Il est également à noter que le CV_R le plus fort a été obtenu pour le filtre N2 présentant une teneur en EC vraisemblablement trop importante ($18,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ en moyenne) pour permettre une bonne correction optique. La teneur en EC semble ainsi être une cause majeure de dispersion interlaboratoire. Au regard de ces résultats, une teneur en EC d'environ $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ peut être recommandée comme limite supérieure du domaine d'application de la méthode.

En ne tenant compte que des filtres N1 et N3 une incertitude élargie inférieure à 20% est obtenue aussi bien pour OC que pour EC.

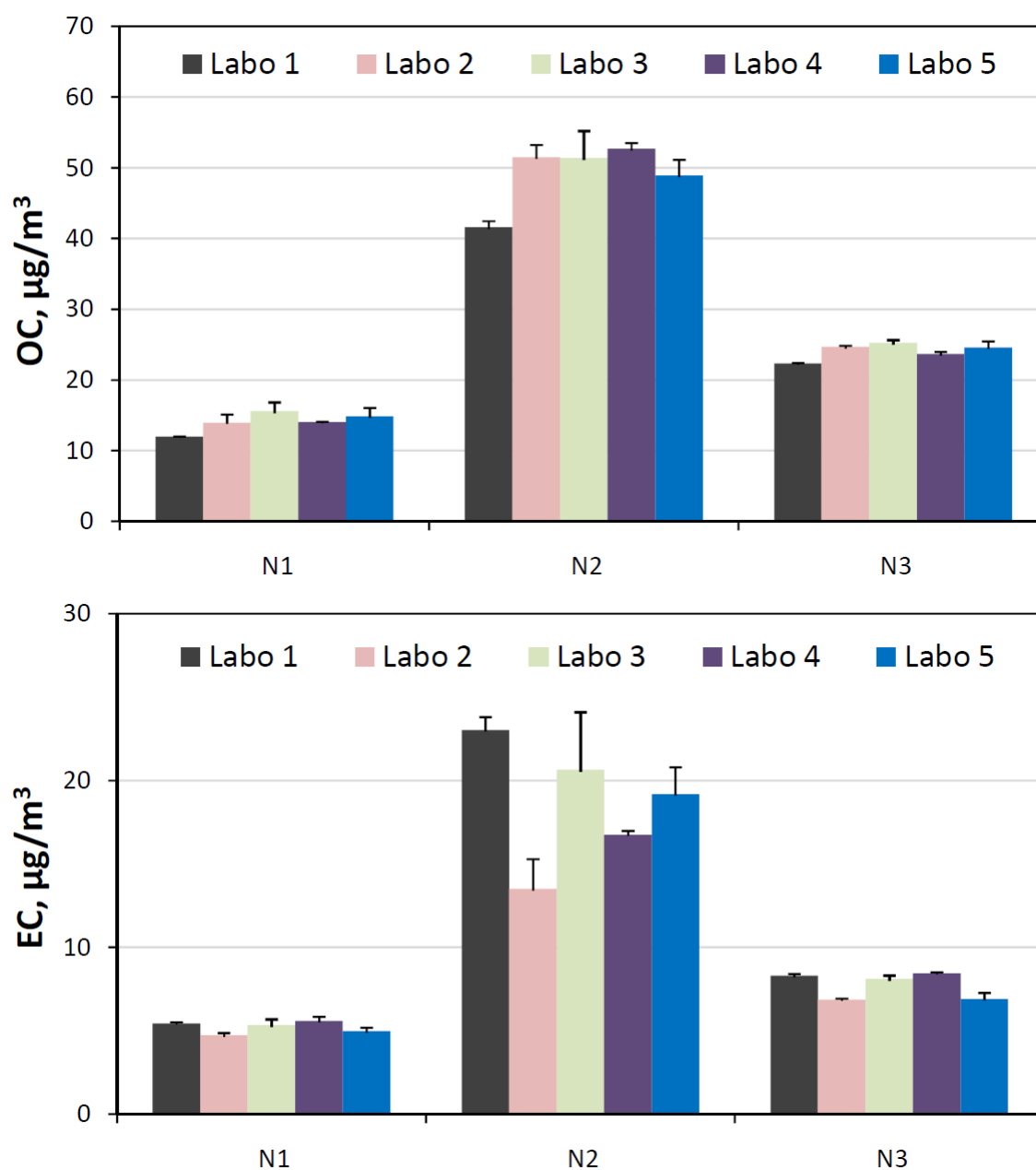


Figure 9 : Concentration moyenne et écart type en OC (en haut) et EC (en bas) obtenus pour chaque filtre par les différents laboratoires

Comparaisons deux à deux

La figure 10 compare les laboratoires deux à deux sur l'ensemble des analyses sur filtres de cet essai pour la mesure de OC et EC à l'aide d'une correction optique en transmission.

En raison du faible nombre d'échantillons testés dans le cadre de cet l'EIL, il convient de se montrer très prudent quant à l'interprétation de ce type d'exercice basé sur l'étude de corrélations.

Pour la mesure du carbone élémentaire, les laboratoires 1, 4 et 5 qui utilisent les mêmes méthodes donnent des résultats comparables avec néanmoins une tendance à la surestimation du laboratoire 1 par rapport à 4 et 5 qui présentent des résultats très similaires.

Pour la mesure du carbone organique, on constate une sous-estimation pour le laboratoire 1 par rapport aux laboratoires 2, 3 et 4, un bon accord entre 5 et 1 (même méthode) et une sous-estimation pour 5 par rapport à 2, 3 et 4.

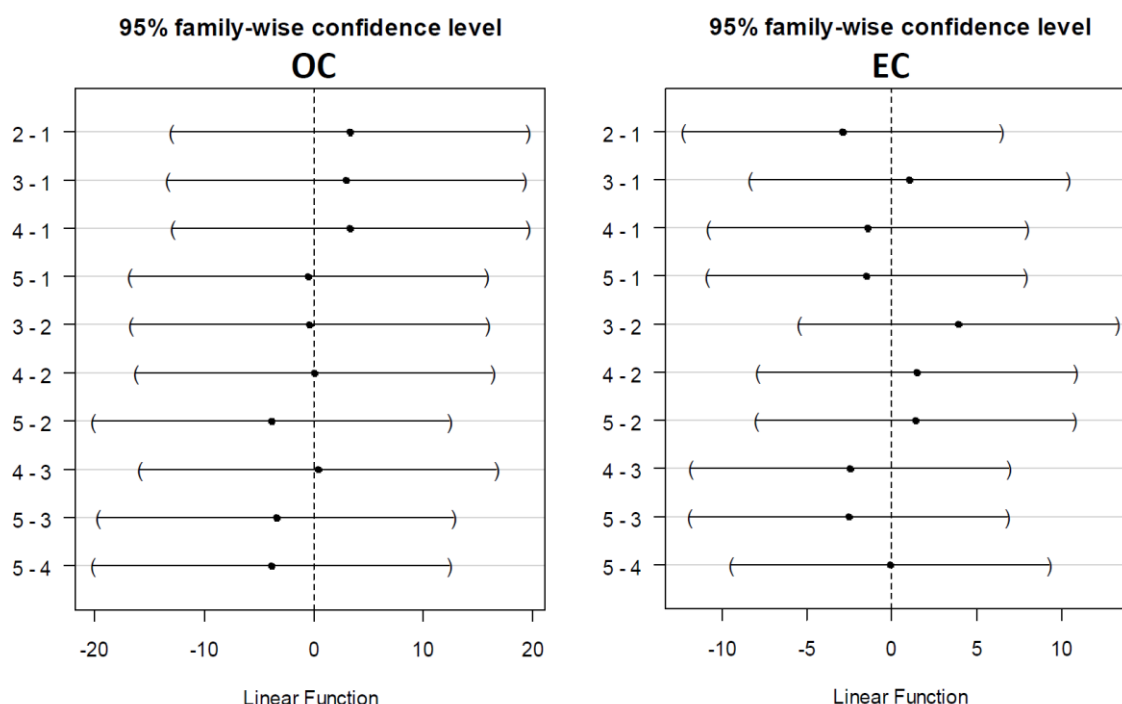


Figure 10 : Comparaison des laboratoires deux à deux sur la mesure de OC (à gauche) et EC (à droite) pour l'ensemble des filtres analysés

Influence du mode de correction optique

L'ensemble des résultats ci-dessus a été exploité à partir des données correspondant pour chaque participant à une correction optique en transmission afin d'obtenir un traitement statistique représentatif. Cependant, le laboratoire 3 a pour habitude de corriger ces artefacts par une mesure optique en réflectance. Afin d'évaluer les résultats d'analyses effectuées en routine, les laboratoires ont été comparés deux à deux en prenant les valeurs du laboratoire 3 en réflectance. La figure 11 présente les résultats de ces exercices de comparaisons deux à deux.

Dans cette configuration, le laboratoire 3 se distingue nettement par une tendance à la surestimation de EC et à la sous-estimation de OC par rapport aux autres laboratoires.

On constate ainsi qu'une utilisation en routine sans normalisation des méthodes utilisées pour l'analyse du carbone élémentaire et organique entraîne une plus grande disparité des résultats.

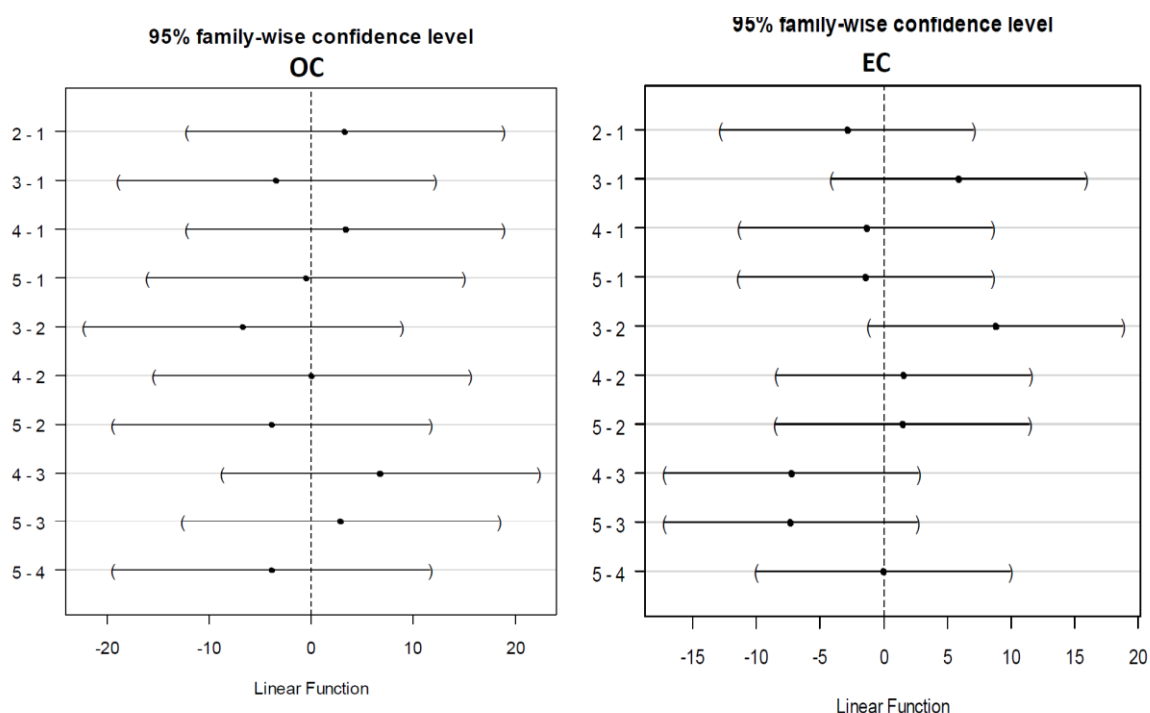


Figure 11: Comparaison des laboratoires deux à deux sur la mesure de OC et de EC pour l'ensemble des filtres analysés et avec les résultats du laboratoire 3 pour une correction optique en réflectance

8. CONCLUSION

L'essai de comparaison interlaboratoires organisé en 2010 par le LCSQA comprenait pour la première fois l'ensemble des laboratoires français effectuant à ce jour des analyses de carbone organique et élémentaire sur filtre en routine à l'aide d'analyseurs de type thermo-optique pressentis comme méthode de référence dans le cadre de la future norme européenne.

Cet essai permettra à chaque participant de s'auto-évaluer et d'envisager une optimisation de ses processus analytiques. Il confirme aussi la nécessité d'avoir une méthode normalisée pour la mesure du carbone organique et élémentaire sur une gamme de concentration définie afin de pouvoir interpréter de façon cohérente les résultats d'analyses routinières effectuées par les laboratoires.

Les principales conclusions à tirer de cet essai sont :

- une bonne maîtrise des appareils et du processus analytique avec des courbes de calibration correctes (sauf pour un laboratoire pour lequel, la méthode de calibration via des solutions de glucose est inadapté à l'appareil),

- quelle que soit la méthode utilisée (NIOSH, IMPROVE ou EUSAAR2), la répétabilité des analyses est correcte avec un coefficient de variation de la répétabilité intra laboratoire majoritairement inférieur à 10% (max 17%),
- L'incertitude élargie en EC, OC et TC par rapport à la moyenne brute des participants reste systématiquement inférieure à 40% et même majoritairement inférieure à 20%. Ceci indique une bonne reproductibilité des analyses pour l'ensemble des participants,
- Un laboratoire se distingue nettement des autres lorsque l'on compare ses mesures effectuées en réflectance aux autres laboratoires travaillant uniquement en transmission, la correction par réflectance surestimant la part d'EC.

Ces résultats sont globalement similaires à ceux obtenus lors de précédents exercices d'intercomparaison d'analyse thermo-optique de EC/OC [3-6]. Il est cependant à noter que l'exercice réalisé par le JRC avait mis en évidence une claire distinction entre les différents protocoles thermo-optiques [5], ce qui n'est pas le cas ici vraisemblablement en raison du faible nombre de participants.

9. BIBLIOGRAPHIE

1. Rapport LCSQA 2010: Réglementation & normalisation, appui à la surveillance, la planification et aux politiques territoriales (F. Mathé, T. Macé, E. Leoz-Garziandia et E. Chambon), www.lcsqa.org
2. CEN/TR 16243 : 2011 : *Ambient air quality – Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters*, disponible sur demande auprès de l'AFNOR ou du LCSQA
3. Schmid et al. (2001) *Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I*, *Atmospheric Environment*, 35 (12), 2111-2121
4. ten Brink et al. (2004) INTERCOMP2000 : the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol, *Atmospheric Environment*, 38, 6507-6519
5. JRC-ERLAP. Results of the first EC/OC comparison exercise for National Air Quality Reference Laboratory - Draft Report (en cours de publication)
6. GGD/LO 11-1112 EC/OC interlaboratory comparison 2010 report
7. Rapport LCSQA 2009 : Caractérisation chimique des particules - Aspects techniques et métrologiques (S. Verlhac et L. Chiappini), www.lcsqa.org
8. NF EN ISO/CEI 17025. Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais. Septembre 2005

10. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Courrier électronique d'appel à participation envoyé aux AASQA	1
Annexe 2	Document de présentation de l'essai interlaboratoires de 2010	7
Annexe 3	Formulaire de consignes pour l'essai interlaboratoires de 2010	4
Annexe 4	Formulaire d'inscription pour l'essai interlaboratoires de 2010	2
Annexe 5	Description des méthodes existantes et utilisées par les laboratoires pour l'essai interlaboratoires de 2010	1
Annexe 6	FicheCARA programme LCSQA 2010	5

Annexe 1

Courrier électronique d'appel à participation envoyé aux AASQA

« Bonjour,

Depuis 2010, la spéciation chimique des PM_{2.5} en site rural est imposée par la Directive européenne intégrée 2008/50/CE afin de renseigner les niveaux de pollution de fond, et de ce fait mieux comprendre les phénomènes en zones plus polluées, d'estimer l'influence du transport longue distance.... Cette surveillance des PM_{2.5} en zone rural comprend la concentration totale en masse, la mesure des anions (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻), des cations (Ca²⁺, NH₄⁺, K⁺, Na⁺), le carbone organique (noté OC pour organic carbon) et le carbone élémentaire (noté EC pour elemental carbon).

Des normes sont en cours de rédaction par le CEN pour l'analyse de ces espèces dans les PM_{2.5}. Même s'il n'existe pas à ce jour de méthodes normalisées, des laboratoires réalisent déjà ces analyses en France. Pour EC/OC en particulier, certains sont équipés des instruments pressentis pour la méthode normalisée : les instruments thermo-optiques.

.

Dans la mesure où la spéciation des PM_{2.5} doit débuter en 2010, il semble nécessaire et pertinent d'évaluer la capacité des laboratoires à réaliser cette spéciation.

Pour 2010, le LCSQA se propose donc d'organiser un exercice d'intercomparaison dont l'objectif est de tester la capacité des laboratoires à analyser les fractions de carbone organique et élémentaire dans les PM par méthode thermo-optique.

Pour ce faire, trois types de matériaux d'essai seront utilisés :

- Des filtres prélevés en air ambiant
- Une solution de glucose

Un bulletin d'inscription à renvoyer à l'INERIS dans un délai d'un mois (16 avril 2010), ainsi que des pré-informations relatives à l'organisation de cette intercomparaison vous sont donnés en pièce jointe.

Merci d'avance de votre collaboration

Cordialement »

Annexe 2

INERIS

ESSAI INTERLABORATOIRES

EC/OC DANS LES PM, 2010

*ESSAIS INTERLABORATOIRES
ANNEE 2010*

Filtres / solution étalon

EC/OC

Organisateur : INERIS – DRC

Fonction	Prénom et Nom	Coordonnées		
		adresse	email	téléphone
Organisateur	Laura Chiappini	Parc technologique Alata 60550 Verneuil-en-Halatte	Laura.chiappini@ineris.fr	03.44.55.65.89
Correspondant technique	Stéphane Verlhac	Parc technologique Alata 60550 Verneuil-en-Halatte	Stephane.verlhac@ineris.fr	03.44.61.69.86

INERIS

Parc technologique Alata

60550 Verneuil-en-Halatte

☎ 03.44.55.63.26

📠 03.44.55.63.02

TABLE DES MATIERES

1. CONTEXTE	39
2. OBJECTIF	39
3. PERSONNES CONCERNEES	39
4. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES	39
4.1. Modalités d'inscription	39
4.2. Engagements de l'INERIS	40
4.3. Engagements des participants.....	40
4.4. Organisation générale d'un essai interlaboratoires.....	40
4.5. Chronologie	42
4.6. Communication.....	43

CONTEXTE

La Directive européenne intégrée 2008/50/CE impose à partir de 2010 la spéciation chimique des PM_{2.5} en site rural afin de renseigner les niveaux de pollution de fond, et de ce fait estimer les niveaux de pollution en zones plus polluées, l'influence du transport longue distance.... Cette surveillance des PM_{2.5} en zone rural comprend la concentration totale en masse, la mesure des anions (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻), des cations (Ca²⁺, NH₄⁺, K⁺, Na⁺), du carbone organique (noté OC pour organic carbon) et du carbone élémentaire (noté EC pour elemental carbon).

Des normes sont en cours de rédaction par le CEN pour l'analyse de ces espèces dans les PM_{2.5}. Même s'il n'existe pas à ce jour de méthodes normalisées, des laboratoires réalisent déjà ces analyses en France. Pour EC/OC en particulier, certains sont équipés des instruments pressentis pour la méthode normalisée : les instruments thermo-optiques.

Dans la mesure où la spéciation des PM_{2.5} doit débuter en 2010, il semble nécessaire et pertinent d'évaluer la capacité des laboratoires à réaliser cette spéciation.

Le présent document rassemble toutes les informations nécessaires pour s'inscrire en toute connaissance de cause à un essai interlaboratoire (EIL).

Il contient :

- les modalités de participation
- la description de l'EIL pour l'année 2010

OBJECTIF

Pour 2010, le LCSQA se propose d'organiser un exercice de comparaison interlaboratoire dont l'objectif est de tester la capacité des laboratoires à analyser les fractions de carbone organique et élémentaire dans les PM par méthode thermo-optique.

PERSONNES CONCERNEES

Sont invités à participer à cet EIL les laboratoires réalisant des analyses des fractions carbone organique et carbone élémentaire dans les PM par méthode thermo-optique.

PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES

MODALITES D'INSCRIPTION

Le participant confirmera sa participation à l'INERIS avant le **17 mai 2010** en :

- renvoyant à l'INERIS le formulaire d'inscription IM-1542 dûment rempli à l'adresse indiquée sur le formulaire d'inscription.

ENGAGEMENTS DE L'INERIS

L'INERIS s'engage à respecter les guides ISO / CEI 43-1 et le LAB CIL Réf 02 dans l'organisation de ses essais interlaboratoires.

L'INERIS s'engage à assurer la confidentialité des informations lors de la restitution des résultats et l'anonymat lors de l'envoi du rapport en attribuant à chaque participant un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe.

L'INERIS s'engage à préserver la confidentialité de l'identité de chaque participant en limitant l'accès du code confidentiel à un nombre restreint de personnes collaborant à la coordination des essais.

ENGAGEMENTS DES PARTICIPANTS

Au moment de leur inscription, les participants s'engagent à :

- restituer les résultats en toute intégrité sans falsification ni collusion,
 - En cas de NON RESPECT, l'INERIS se réserve le droit de ne pas prendre en compte les données du participant concerné et engagera les actions appropriées.
- remettre les résultats selon le calendrier prévu, sauf panne appareillage signalée avant la date limite de restitution des résultats,
- fournir les métadonnées associées telles que demandées.

ORGANISATION GENERALE D'UN ESSAI INTERLABORATOIRES

L'organisation générale de l'essai interlaboratoires est la suivante :

PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS

Les matériaux d'essais sont préparés et conditionnés par INERIS, dans le respect des exigences des textes officiels. Ces exigences concernent en particulier la nature de la matrice mise en œuvre, le niveau de concentration et principalement la préparation des matériaux d'essais afin d'assurer leur qualité en terme de stabilité et d'homogénéité.

Avant envoi, chaque matériau d'essai fait l'objet d'une étude de faisabilité. Toutefois si l'homogénéité et la stabilité ont déjà fait l'objet d'une étude antérieure sur des matériaux d'essais similaires (matrice, niveau de concentration) et préparés suivant les mêmes procédures, l'étude de faisabilité ne sera pas réalisée.

Une fois l'homogénéité et la stabilité vérifiées, l'INERIS peut engager la préparation des matériaux d'essais destinés à l'essai interlaboratoire. L'envoi des matériaux d'essais est réalisé en emballage réfrigéré par l'INERIS.

Des contrôles supplémentaires sur les solutions envoyées seront réalisés pendant la phase d'analyse par les participants. L'INERIS s'assurera que les matériaux d'essais sont stables et homogènes durant cette phase d'analyse en évaluant la stabilité au temps $t = J+1$ et au temps $J + 7$.

ENVOI DE DOCUMENTS PAR L'INERIS

- Bulletin d'inscription IM 1542 (voir § 4.1)

EC/OC DANS LES PM, 2010

- Formulaire de consignes IM-1541 : document à destination des participants, il définit les consignes à respecter pour le déroulement de l'essai (substances à doser, moyens de conservation mis en œuvre, type de flaconnage utilisé etc...) Ce document est transmis aux participants, avant ou à l'envoi des matériaux d'essai, afin de les informer des consignes et des délais à respecter.
- Accusé de réception IM-0223 (voir § 4.4.3)
- Formulaire de résultats DRC-10-111579-05213A

ACHEMINEMENT DES MATERIAUX D'ESSAIS

L'acheminement des matériaux d'essais est réalisé en livraison express. La qualité de la prestation fait l'objet d'un suivi par INERIS.

Seront joints aux matériaux d'essais les documents suivants :

- Accusé de réception IM-0223 : **dès réception des colis**, le participant doit envoyer ce document dûment rempli à l'INERIS
- Formulaire de consignes IM-1541 (voir § 4.4.2)

Les matériaux d'essais seront préférentiellement expédiés en tout début de semaine afin de permettre aux participants d'engager le processus analytique avant la fin de semaine.

ANALYSE DES MATERIAUX D'ESSAIS PAR LE PARTICIPANT

Dès ouverture du colis, le participant :

- contrôlera l'état du colis ainsi que sa composition et inscrira ses résultats sur l'accusé réception IM-0223 ;
- mettra immédiatement en œuvre les moyens de conservation appropriés ;
- informera rapidement l'INERIS de la réception des colis et de leur état par retour de l'accusé réception dûment rempli par fax ou mail ;
- et engagera le processus analytique, en appliquant soit les méthodes qu'il emploie en routine et/ou celles stipulées dans le formulaire de consignes.

*En cas de problème (ex : flacons cassés, références non conformes...) et pour des soucis de réactivité, le participant contactera le coordonnateur par téléphone ou par mail pour engager les actions appropriées (ex : envoi de matériaux d'essais en remplacement...), **mais dans tous les cas, il renverra l'accusé de réception IM-0223 dûment rempli.***

RESTITUTION DES DONNEES DE L'ESSAI

Le participant dispose d'une période limitée pour effectuer les analyses et rendre ses résultats. Cette période est généralement de 4 semaines.

Les résultats seront transmis par le biais du formulaire de résultats DRC-10-111579-05213A par le participant à Laura Chiappini à l'adresse mail suivante : laura.chiappini@ineris.fr.

Lors de l'envoi des résultats, le participant devra rappeler son code confidentiel. Ce code sera envoyé par mail à chaque laboratoire participant après réception du bulletin

EC/OC DANS LES PM, 2010

d'inscription IM 1542. La validation des résultats ne sera effective qu'après avoir renseigné l'enquête de satisfaction portant sur l'essai.

Un participant pourra, pour des raisons qui lui sont propres, ne pas effectuer l'analyse d'une ou plusieurs substances. Les bulletins d'analyses incomplets sont acceptés.

TRAITEMENT STATISTIQUE ET DIFFUSION DES RESULTATS

Compte tenu du peu de laboratoires pratiquant en France des analyses EC/OC par méthode thermo-optique, cet essai de comparaison interlaboratoire ne regroupera qu'un faible nombre de participants (cinq au maximum). Il n'est donc pas possible d'appliquer les tests statistiques communément utilisés pour l'exploitation des données issus d'exercices interlaboratoires.

Il a donc été décidé de travailler à partir des moyennes et écarts-types intra et interlaboratoires, de déterminer des intervalles de confiance intra et interlaboratoires (selon la norme ISO 5725-2) et d'interpréter ces données selon un avis d'expert sur la base de représentations graphiques (droites de Henry, diagrammes...). Cet avis d'expert permettra d'écarter, le cas échéant, les résultats aberrants et de déterminer la valeur moyenne sur l'ensemble des participants non écartés, qui sera considérée comme valeur de référence.

Chaque participant pourra ensuite se positionner par rapport à cette valeur de référence.

Une restitution des données et une discussion sur les choix issus de l'avis d'expert pourront être organisées avec l'ensemble des participants au terme de l'essai.

A l'issue du traitement statistique complet et de l'éventuelle réunion de discussion, le rapport final sera envoyé aux participants. Il présentera le déroulement de l'essai et les résultats des traitements statistiques des données rendues par les participants. La mise en évidence d'écarts éventuellement détectés chez certains participants sera signalée dans le rapport, permettant ainsi à chacun des participants de prendre des dispositions d'amélioration.

CHRONOLOGIE

Pour chaque essai, la chronologie des événements sera la suivante :

- étude de faisabilité pour définir les bonnes conditions du futur essai si besoin ;
- prélèvement, dopage éventuel, conditionnement ;
- expédition (j=0) des matériaux d'essais aux différents participants par l'INERIS. réception par les participants (j = +1) ;
- analyse des matériaux d'essais par les participants (j = +1 à +7) ; et suivi à l'INERIS de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais envoyés ;
- envoi des résultats par les participants (j=+28 max) à Laura Chiappini (laura.chiappini@ineris.fr) ;
- traitement des données et exploitation statistique par l'INERIS ;
- diffusion du rapport final accompagné de l'enquête de satisfaction

N.B. : *Toute modification dans la conception ou le fonctionnement de la campagne sera signalée aux participants par écrit.*

INERIS

ESSAI INTERLABORATOIRES

EC/OC DANS LES PM, 2010

COMMUNICATION

Tous les échanges entre l'INERIS et les participants sont essentiellement électroniques. La responsabilité de l'INERIS ne saurait être engagée en cas de non-réception d'un courriel.

Annexe 3

Attention : au-delà du 08/3/2012 , vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.

Nota : ce document a été émis et est géré par [DRC-CARA-CIME](#)

FORMULAIRE DE CONSIGNES

Essai interlaboratoires : 2010/ LCSQA-CARA/ EC/OC

L'envoi des matériaux d'essai est programmé le 1^{er} juin 2010 en livraison express

L'expédition est organisée par INERIS.

Vous êtes inscrits à l'essai interlaboratoire analytique INERIS qui a pour objet la mise en œuvre et la réalisation de tests interlaboratoire portant sur l'analyse EC/OC dans les PM par méthode thermo-optique.

Le présent document regroupe toutes les instructions concernant :

- ◆ la réception et le stockage des colis ;
- ◆ l'analyse des échantillons ;
- ◆ l'envoi des résultats.

DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAIS

L'envoi se compose de:

Filtres	Matrice	Quantité/ conditionnement	Commentaires
Poinçon de filtre	Filtre quartz	3 poinçons	Niveau 1 : PM ₁₀ concentration dite basse (~10 µg m ⁻³)
Poinçon de filtre	Filtre quartz	3 poinçons	Niveau 2 : PM ₁₀ concentration dite moyenne (~45 µg m ⁻³)
Poinçon de filtre	Filtre quartz	3 poinçons	Niveau 3 : PM ₁₀ concentration dite haute (~70 µg m ⁻³)
Poinçon de filtre	Filtre quartz blanc calciné	3 poinçons	
Flacons	Matrice	Quantité/ conditionnement	Commentaires
Solution de glucose	eau	10 mL	

Chaque poinçon de filtre est expédié dans une boîte de pétri individuelle. Les boîtes contenant les filtres ainsi que la solution conditionnée dans un flacon en verre de 10 mL, seront envoyés dans des caissons isothermes.

Le colis est accompagné :

- ◆ d'un accusé de réception IM-0223 à remplir et à télécopier, dès réception du colis ;

- ◆ du formulaire de consignes IM-1541.

RECEPTION DES MATERIAUX D'ESSAIS

STOCKAGE

Dès réception, les matériaux d'essais sont sous la responsabilité du participant.

Le participant engage le processus analytique le plus rapidement possible après réception des matériaux d'essais conformément aux normes en vigueur.

ACCUSE DE RECEPTION

Le participant accuse réception des matériaux d'essais à l'aide de l'accusé de réception IM0223. Il veille à respecter les points suivants :

- ◆ Vérifier les références des poinçons de filtre et des flacons ;
- ◆ Noter la date de réception et l'état du matériel ;
- ◆ Renvoyer le jour même l'accusé de réception par fax, à

INERIS

A l'attention de : Laura Chiappini

Direction des Risques Chroniques

Fax : + 33 3 44 55 63 02

ANALYSES A EFFECTUER :

Les analyses sont à mettre en œuvre en appliquant les **méthodes de routine** propres à chaque participant. Il est en revanche demandé aux participants de préciser la méthode utilisée (EUSAAR 2, NIOSH, IMPROVE...) dans le formulaire de rendu de résultats DRC-10-111579-05213A envoyé par courrier électronique.

On veille à ce que ce soit le **même opérateur** ou **une même équipe** qui effectue toutes les analyses pour un paramètre donné, dans un **intervalle de temps court**.

Ces analyses doivent être considérées comme des **essais indépendants** : **toutes les opérations doivent être répétées**, depuis le prélèvement dans les flacons jusqu'à l'expression du résultat final.

ANALYSE MATERIAUX D'ESSAIS

Les concentrations en EC, OC et TC (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) de deux types de matériaux d'essai sont à analyser :

EC/OC DANS LES PM, 2010

- **Type 1** : poinçons de 1.5 cm² réalisés sur des filtres WATMAN QMA de 150 cm de diamètre. Les prélèvements de PM₁₀ ont été effectués par DA80 en zone urbaine pendant 24 h. Trois filtres présentant des niveaux de concentration différents, notés niveau 1, niveau 2 et niveau 3, ont été choisis. Chaque laboratoire reçoit trois poinçons de chaque filtre ainsi que trois poinçons d'un filtre « blanc » (soit 12 poinçons). Chaque poinçon est placé dans une boîte de pétri individuelle et identifié par un code.

- **Type 2** : une solution de glucose. La solution est envoyée dans un flacon de verre de 10 mL et doit être analysée par le laboratoire qui se charge de son dépôt sur un poinçon de filtre. Le volume à déposer sur le filtre est le même que celui habituellement déposé par le laboratoire pour ses analyses de routine. Au cas où le laboratoire ne réaliserait pas d'analyse de solutions de glucose, un volume compris entre 10 et 30 µL est recommandé. La solution doit être analysée 3 fois afin d'évaluer la reproductibilité analytique.

Aucune procédure d'analyse n'est fournie. Les poinçons doivent être analysés par le participant en suivant ses propres procédures.

ASSURANCE QUALITE

Il est demandé au laboratoire de préciser dans le formulaire de résultats DRC-10-111579-05213A, ses procédures qualité de calibration et de vérification du bon fonctionnement de l'appareil (réalisation de blancs d'appareil et de filtre, d'analyse de solution de glucose, fréquence de ces analyses...).

REMISE DES RESULTATS

EXPRESSION DES RESULTATS

La date limite de remise des résultats est fixée au **16 juillet 2010**, date de clôture de l'exercice.

Le formulaire de résultats est envoyé par courrier électronique. Les résultats seront à saisir sur ce formulaire en respectant **les unités indiquées et le nombre de décimales**.

Pour information, les résultats doivent tous être exprimés de la façon suivante :

- Concentration EC: en µg/cm² avec **2 décimales**.
- Concentration OC: en µg/cm² avec **2 décimales**.
- Concentration TC: en µg/cm² avec **2 décimales**.

Tout résultat non quantifiable car inférieur à la limite de quantification du participant sera indiqué sous la forme **< LQ** (valeur à préciser) et non sous la forme « 0 ». L'organisateur écartera toutes les réponses « 0 » lors de l'établissement des valeurs de référence. De même, l'organisateur pourra être amené à écarter des résultats « < LQ » lors de l'établissement des valeurs de référence chaque fois que leur nombre pourra introduire un biais dans la description statistique de la population.

Toutes les erreurs d'unité observées lors de la restitution des données (ex : facteur 1000) seront écartées d'office du jeu de données.

TRANSMISSION DES RESULTATS

Les résultats seront transmis par le participant à Laura Chiappini (laura.chiappini@ineris.fr). Le participant se devra de rappeler son code laboratoire confidentiel.

EXAMEN STATISTIQUE

Compte tenu du peu de laboratoires pratiquant en France des analyses EC/OC par méthode thermo-optique, cet essai de comparaison interlaboratoire ne regroupera qu'un faible nombre de participants (cinq au maximum). Il n'est pas possible d'appliquer les tests statistiques communément utilisés pour l'exploitation des données issus d'exercices interlaboratoires.

Il a donc été décidé de travailler à partir des moyennes et écarts-types intra et interlaboratoires, de déterminer des intervalles de confiance intra et interlaboratoires (selon la norme ISO 5725-2) et d'interpréter ces données selon un avis d'expert sur la base de représentations graphiques (droites de Henry, diagrammes...). Cet avis d'expert permettra d'écarter, le cas échéant, les résultats aberrants et de déterminer la valeur moyenne sur l'ensemble des participants non écartés, qui sera considérée comme valeur de référence.

Chaque participant pourra ensuite se positionner par rapport à cette valeur de référence.

Une restitution des données et une discussion sur les choix issus de l'avis d'expert pourront être organisées avec l'ensemble des participants au terme de l'essai.

A l'issue du traitement statistique complet et de l'éventuelle réunion de discussion, le rapport final et l'enquête de satisfaction seront envoyés aux participants. Il présentera le déroulement de l'essai et les résultats des traitements statistiques des données rendues par les participants. La mise en évidence d'écarts éventuellement détectés chez certains participants sera signalée dans le rapport, permettant ainsi à chacun des participants de prendre des dispositions d'amélioration.

Pendant l'essai interlaboratoire, vous pouvez contacter :

Laura Chiappini / Stéphane Verlhac

☎+33 3 44 55 65 89 / ☎+33 3 44 55 69 86

courriel : laura.chiappini@ineris.fr / stephane.verlhac@ineris.fr

Annexe 4

Attention : au-delà du 08/3/2012 , vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.

Nota : ce document a été émis et est géré par [DRC-CARA-CIME](#)

Identification de l'organisme/candidat

Raison sociale :

.....

Adresse :

.....

..... CP : Ville :

.

Adresse de livraison des matériaux d'essais : (si différente de celle indiquée ci dessus)

Adresse :

..... CP : Ville :

.....

Nom du correspondant : Fonction :

☎ Fax e-mail :

TVA intracommunautaire : Code NAF :

EIL souhaité

Le laboratoire désigné ci-dessus s'inscrit à l'EIL suivant :

Désignation	Inscription
EC/OC dans les PM par méthode thermo-optique	<input type="checkbox"/>

Cet essai interlaboratoire est soumis aux conditions décrites dans le document intitulé « Essai interlaboratoire EC/OC dans les PM, 2010 », référencé **DRC-10-111579-04400A**.

Par la signature du formulaire d'inscription, l'organisme s'engage à respecter l'ensemble de ces conditions.

Adresse de correspondance

Formulaire à retourner à :

INERIS

B.P.2

Parc Technologique ALATA

60550 VERNEUIL-EN-HALATTE

A l'attention de : **Laura Chiappini**

☎ : 0033 3 44 55 65 89

Fax : 00 33 44 55 63 02

Courriel : laura.chiappini@ineris.fr

Acceptation

EN ACCEPTANT DE PARTICIPER A CET(CES) EIL(S), VOUS VOUS ENGAGEZ FORMELLEMENT A RESTITUER VOS RESULTATS EN TOUTE INTEGRITE SANS FALSIFICATION ET SANS COLLUSION

A..... le...../...../.....Signature :

Nom :Qualité :

Cachet de l'organisme (obligatoire) :



Annexe 5

Méthodes analytiques existantes pour l'analyse du carbone élémentaire et organique par méthode thermo-optique.

Les méthodes utilisées par les laboratoires dans le cadre de cet essai sont NIOSH 5040, IMPROVE et EUSAAR2.

Ce tableau est extrait de : « Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol (Cavalli et al., Atmos. Meas. Tech. Discuss., 2, 2321–2345, 2009) »

Table 1. Temperature protocols used to analyse samples in the present work: temperature set point and residence time are reported. EUSAAR_2 protocol temperature set points and residence times are also reported.

	EPA/NIOSH ^b	NIOSH 5040	IMPROVE ^c	EUSAAR_1 short	EUSAAR_1 long	He4-550	He4-750	He4-850	EUSAAR_2
STEP	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s
He1	310, 60	250, 60	120, 150–580	200, 120	200, 180	200, 180	200, 180	200, 180	200, 120
He2	475, 60	500, 60	250, 150–580	300, 150	300, 240	300, 240	300, 240	300, 240	300, 150
He3	615, 60	650, 60	450, 150–580	450, 180	450, 240	450, 240	450, 240	450, 240	450, 180
He4	900, 90	850, 90	550, 150–580	650, 180	650, 240	550, 240	750, 240	850, 240	650, 180
He/O ₂ 1 ^a	600, 45	650, 30	550, 150–580	550, 240	550, 300	550, 300	550, 300	550, 300	500, 120
He/O ₂ 2	675, 45	750, 30	700, 150–580	850, 150	850, 180	850, 180	850, 180	850, 180	550, 120
He/O ₂ 3	750, 45	850, 30	800, 150–580						700, 70
He/O ₂ 4	825, 45	940, 120							850, 80
He/O ₂ 5	920, 120								

^a A mix of 1% oxygen in UHP helium.

^b The temperature program for the EPA/NIOSH method is reported in Peterson and Richards (2002).

^c The residence time at each temperature in the IMPROVE protocol depends on when the flame ionization detector (FID) signal returns to the baseline to achieve well-defined carbon fractions.

Annexe 6

Thème 3 METROLOGIE DES PARTICULES PM10 et PM2.5

ETUDE N 3.3 Dispositif CARA - Caractérisation chimique des particules

Institut responsable de l'étude: INERIS

Contexte et objectif

Le dispositif CARA a été mis en place suite à l'observation des épisodes de pollution par les PM10 du printemps 2007 qui avaient mis en évidence le besoin de compréhension et d'information sur l'origine de ces pics.

Basée sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (spéciation) et la modélisation, ce dispositif consiste à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France afin d'en réaliser une spéciation chimique sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt), et de confronter les résultats à la modélisation.

Ce dispositif permet également de répondre aux besoins énoncés par la nouvelle directive européenne qui prévoit la mesure de la composition chimique des PM sur plusieurs sites ruraux en France. Dans cette optique, il est nécessaire de se doter d'une méthodologie complète, en cohérence avec la spéciation réalisée en sites urbains dans le cadre de CARA, et plus généralement avec les méthodes développées à l'échelle européenne. Un travail normatif a débuté en début d'année 2009.

En fonctionnement depuis maintenant 2 ans, il a montré sa capacité à apporter des éléments de réponse à la problématique des origines de PM et à la compréhension des pics de particules survenant en France. Il se doit aujourd'hui d'évoluer en accord avec les orientations définies par la nouvelle directive européenne (2008/50/CE), en matière de surveillance des particules. Différentes voies d'évolution ont proposées et discutées lors du séminaire CARA du 20 novembre 2009.

Dans un souci de cohérence, le dispositif mis en place dans les grandes agglomérations françaises pour le suivi du lévoglucosan afin d'évaluer les politiques de réduction concernant le «chauffage au bois, fait désormais parti intégrante de cette fiche.

Par ailleurs, même si la spéciation chimique des PM permet de relier les composés identifiés à des familles de sources telles que, par exemple, les combustions, et d'en estimer l'impact sur la masse totale de PM, chaque espèce pouvant provenir de plusieurs sources, des approches plus complexes sont nécessaires afin d'estimer la contribution de chacune d'entre elles. Il est donc proposé, en complément du dispositif CARA, de suivre les projets de recherche visant à définir l'origine des particules, notamment en milieu urbain, qui doivent se dérouler dans les prochaines années en France.

Travaux antérieurs

En cours d'année 2007, la commission de suivi "Surveillance des particules en suspension " a demandé à ce qu'une action soit engagée pour permettre l'étude des épisodes de concentrations importantes de particules. Le LCSQA a donc développé un dispositif de prélèvement de PM10 sur filtres, en a organisé la collecte et l'analyse (composants majeurs des aérosols tels que décrit dans la nouvelle directive européenne pour la spéciation des PM2.5 en zone rurale), et exploité ces résultats, notamment par le biais de la modélisation. L'ensemble de ces actions a été finalisé à la fin de l'année 2007, et le dispositif est entré en fonction au 1er janvier 2008. Le choix des sites, devant être revu chaque année, a été validé à la suite de discussions entre les représentants des AASQA au CPT, le Ministère, l'ADEME et le LCSQA.

L'organisation retenue pour 2008 et conservée en 2009, était la suivante :

- □ **3 sites « continus »** : **Lyon, Mulhouse, Rouen**, sur lesquels des prélèvements sont réalisés tout au long de l'année.
- □ **6 sites « non continus »** : **Bordeaux, Lens, Marseille, Clermont-Ferrand**, sur lesquels des prélèvements sont réalisés selon les possibilités et besoins des AASQA.

En pratique, le LCSQA met à disposition les filtres nécessaires et prend en charge le rapatriement (tous les trois mois environ, au maximum) et l'analyse des échantillons. Concernant la sélection des échantillons à analyser, le choix est opéré par le LCSQA sur les filtres non utilisés par l'AASQA pour ses propres besoins d'analyses de HAP. Les situations privilégiées pour effectuer les analyses sont en priorité les épisodes de pic de pollution (compte tenu de l'hétérogénéité des amplitudes et durées des épisodes, il n'est pas possible de définir un seuil de concentration à partir duquel les analyses seraient systématiques) ainsi que d'autres épisodes d'intérêt, définis en commun avec les modélisateurs (87 échantillons étudiés en 2008), par exemple, les situations pour lesquelles les résultats de la modélisation ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées et autres situations où des questions peuvent se poser sur les sources.

La mise en œuvre de ce dispositif s'est poursuivie en 2009, dans les mêmes configurations. Une première série de filtres correspondant à la période janvier – avril 2009 a été analysée. Deux séries restent à venir, mai - septembre et octobre – décembre. L'influence de la température d'échantillonnage et de transport et stockage des échantillons a également été testée. Enfin, une veille sur les études de sources menées en France en général et sur les méthodes basées sur la mesure du ¹⁴C en particulier, a été réalisée. Dans ce contexte, des études de source plus poussées, basées sur la mesure de traceurs spécifiques tels le lévoglucosan pour l'identification de la source combustion du bois ont été réalisées en collaboration avec le LCME (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, Chambéry) et le LCP-IRA (Laboratoire de Provence, Marseille), lors des épisodes de janvier 2009.

En fin d'année 2009, un séminaire a été organisé par le LCSQA afin de présenter les travaux menés jusqu'à cette date, de faire un bilan du dispositif en mettant en exergue les principales conclusions des confrontations modèles-mesures, en faisant un état des lieux des études menées en France sur la caractérisation chimique des PM et l'étude de sources. Les discussions ont portées, entre autre, sur les orientations du dispositif CARA pour 2010 et ont alimenté les réflexions pour proposer les travaux suivants:

Travaux proposés pour 2010

Les travaux proposés en 2010 visent à pérenniser le dispositif « CARA » actuel, tout en assurant son évolution en préparation de la future révision de la directive en 2013.

I. Améliorer la compréhension des niveaux de PM observés. Dans la continuité de la mise en œuvre du dispositif en 2008 pour apporter des informations sur l'origine des PM, en situation de fortes concentrations ou d'autres situations d'intérêts, il est cependant proposé une organisation un peu différente de celle des années précédentes.

Ainsi, quatre types de fonctionnement sont proposés:

1- Des analyses des prélèvements seraient réalisées en continu sur une station urbaine, de façon à couvrir environ la moitié de l'année (une semaine sur deux par exemple). Ces prélèvements seraient réalisés en PM10 et PM2,5 en simultané afin de répondre aux questionnements de la modélisation concernant la matière non déterminée de la masse des PM10, susceptible de provenir de grosses particules anthropiques qui ne seraient pas prélevées sur du PM2,5.

2- Des analyses de prélèvements organisés sur deux sites et réalisées en "pseudo continu" sur le même modèle que les années précédentes (analyse des filtres en période de pics ou lors des événements particuliers choisis avec les modélisateurs).

3- Des prélèvements réalisés de façon exceptionnelle, en fonction de l'observation et de la prévision de pics de PM par PREV'AIR ou de la sollicitation d'AASQA qui auraient observées en régions des phénomènes particuliers. La mesure de traceurs supplémentaires tels les métaux ou le lévoglucosan pourraient alors être envisagées en fonction des sites et des épisodes. Il est important de noter que ces analyses seront réalisées dans la limite du budget alloué pour l'étude.

4- Des prélèvements sur des sites spécifiques afin d'évaluer l'apport des sources naturelles et transfrontières : deux sites seraient intéressants, l'un dans le centre de la France, l'autre en Corse ou en région PACA. Cette action serait réalisée en complément des actions en cours sur le réseau MERA et/ou sur les stations rurales mises en œuvre au titre des directives. Dans les deux cas, des prélèvements PM10 viendraient compléter les prélèvements PM2,5 déjà mis en place sur ces sites dans le cadre de la spéciation des PM2,5 en sites ruraux demandée par la Directive.

II. Contribuer à évaluer l'impact des actions de réduction des sources de PM sur les niveaux mesurés : Cette action démarrée en 2006 était habituellement présentée dans la fiche HAP, mais a été déplacée dans un souci de cohérence vis-à-vis de la caractérisation des particules. L'objectif de cette action est, en établissant un suivi pérenne de l'évolution de traceurs de la combustion de biomasse comme le lévoglucosan, ainsi que d'EC/OC, effectuer un suivi long terme, en milieu urbain, afin d'appréhender l'effet de la mise en place des politiques de réduction des émissions liées au chauffage domestique au bois.

Cette action pourrait être élargie à d'autres sources dans le cas où la spéciation chimique à réaliser sur les particules comprendrait des traceurs d'autres sources comme par exemple le trafic. En ce qui concerne le suivi des traceurs de la circulation automobile, il est proposé, dans un premier temps de mener une réflexion d'ensemble sur les sites trafic en étudiant les conclusions de la fiche LCSQA sur la représentativité des sites de ce type.

III. Poursuivre les travaux de veille bibliographie et technique. Ainsi, il est proposé de maintenir le suivi et la veille des études de source menées en France et éventuellement de les coupler au dispositif CARA afin de disposer de données plus précises en particulier en ce qui concerne la spéciation chimique, l'identification de traceurs et la mise en œuvre de méthodes statistiques robustes telle l'approche CMB présentée dans le rapport CARA 2009. Par ailleurs, un travail de veille sur les méthodes de détermination plus quantitatives des sources de PM et d'optimisation de la méthodologie est envisagé.

Points techniques: Outre la participation aux groupes 34 (anions et cations) et 35 (EC/OC) du CEN et aux campagnes de validation de ces méthodes qui auront lieu dans ce cadre (la description de la participation du LCSQA aux groupes de normalisation ainsi qu'aux campagnes de mesure spécifiques est donnée dans la fiche normalisation et cité ici pour rappeler), les travaux techniques suivants sont proposés :

- Amélioration de l'analyse des anions et cations : évaluation et optimisation de l'efficacité d'extraction, reproductibilité, niveaux de blanc...
- Suivi de la température intra DA en envoyant des sondes de température à différentes AASQA
- Problématique des artefacts positifs et négatifs liés au prélèvement : un travail bibliographique est proposé dans un premier temps.
- **Un exercice de comparaison des quatre laboratoires français réalisant des analyses EC/OC.** L'INERIS pourrait pour ce faire réaliser des prélèvements sur DA 80 et envoyer plusieurs poinçons d'un même filtre aux différents laboratoires.

IV. Améliorer les modèles et les facteurs d'émission, en confrontant les résultats de spéciation chimique menée au cours de l'épisode de janvier 2009 avec la modélisation et d'ajuster, lorsque les résultats divergent, les facteurs d'émission ainsi que l'ont fait Simpson et al. 2007 dans le cadre des campagnes CARBOSOL et EMEP en ajustant les émissions de combustion du bois à partir des mesures de lévoglucosan (en collaboration avec le LCP-IRA).

V. Contribuer à la réflexion nationale sur la mise en place de la spéciation chimique des PM_{2.5} sur les sites ruraux. L'ensemble des données ainsi obtenues sera mis à disposition afin de par exemple évaluer l'impact sanitaire des PM.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude		Caractérisation chimique des particules		
Personne responsable de l'étude		L. CHIAPPINI		
Travaux	pérennes			
Durée des travaux pluriannuels				
Collaboration AASQA	Oui			
Heures d'ingénieur	EMD : -	INERIS : 860	LNE : -	
Heures de technicien	EMD : -	INERIS : 970	LNE : -	
Document de sortie attendu	Rapport annuel			
Lien avec le tableau de suivi CPT	Thème 2 : Métrologie / Particules			
Lien avec un groupe de travail	Commission de suivi "particules"			
Matériel acquis pour l'étude	Consommable + PST			