



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n° 6 - 2004 **Prélèvement et analyse des** **métaux dans les particules** **en suspension dans l'air ambiant**

Décembre 2004 - version définitive
Convention : CV 04 000 088

Antoine ROBACHE, Laurent ALLEMAN et Jean-Claude GALLOO
Avec la collaboration technique de :
Bruno MALET et Benoît HERBIN





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 en liaison avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et l'ADEME. Ces travaux supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'apporter l'appui scientifique et technique indispensable aux AASQA et d'assurer la liaison entre la recherche en matière de pollution atmosphérique et son application sur le terrain.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées en France, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre notamment des Directives européennes mais aussi dans un cadre prospectif pour fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper sur les évolutions futures.

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Etude n°6

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

Antoine ROBACHE, Laurent ALLEMAN, Jean-Claude GALLOO
avec la collaboration technique de Bruno MALET et Benoît HERBIN
Décembre 2004

SOMMAIRE

Résumé	2
Introduction	4
1 Transmission de Connaissances	7
2 Filtres vierges	7
2.1 Contrôle des filtres	7
2.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz	7
2.3 Veille des filtres du marché.....	8
3 Exercice de comparaison inter-laboratoires	9
3.1 Principe	9
3.2 Choix du site de prélèvement	10
3.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires	11
4 Analyses par PIXE (PROTON INDUCED X-RAY EMISSION)	12
4.1 Rappel des résultats de 2003.....	12
4.2 Travaux 2004	14
4.3 Conclusions	14
Conclusion et perspectives.....	15
Annexe 1 : Questionnaire pour le choix d'un laboratoire en vue de l'analyse de As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques .	16
Annexe 2 : Procédure de test d'un laboratoire en vue de l'analyse de As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques.....	20
Annexe 3 : Procédure de prélèvement de la fraction PM10 des particules en vue de l'analyse de As, Cd, Ni et Pb.....	22
Annexe 4 : Procédure d'analyse de As, Cd, Ni et Pb dans la fraction PM10 des particules.....	31
Annexe 5 : Note explicative sur la difficulté d'analyse de Ni dans les particules atmosphériques	37
Annexe 6 : Rapport de la comparaison inter-laboratoires	41

Résumé de l'étude n°6 du rapport d'activités 2004 de l'EMD

Etude suivie par : Antoine ROBACHE et Laurent ALLEMAN (☎ 03 27 71 26 24)

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

En 1999, la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb dans l'aérosol atmosphérique était initiée au plan national avec la participation de cinq Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air. Depuis, cette mesure a été étendue et est pratiquée par la majorité des AASQA (au moins de façon ponctuelle).

Dans ce cadre, et en préparation de l'application de la directive européenne imposant la surveillance de As, Cd et Ni dans les particules, les objectifs de l'Ecole des Mines sont d'assurer des opérations visant à garantir la qualité des résultats et de réaliser une veille technologique sur les nouvelles techniques analytiques susceptibles de réduire les coûts d'analyse.

Durant l'année 2004, les travaux réalisés portent principalement sur des actions visant à garantir la qualité et l'homogénéité des mesures à l'échelle nationale :

- Fourniture de filtres vierges. Nous commandons des filtres en fibre de quartz, par lots, et contrôlons leurs caractéristiques chimiques, avant de les redistribuer aux AASQA. En 2004, 1300 filtres ont été distribués vers les AASQA. En parallèle, nous étudions les filtres présents sur le marché de manière à pouvoir pallier un éventuel manquement de la part de notre fournisseur principal.
- Organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires. Nous avons mis au point une méthode qui nous permet de distribuer des séries de neuf filtres équivalents pour la réalisation d'exercices de comparaison. Neuf laboratoires ont participé cette année à cet exercice : Atmo Picardie, le Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), l'Institut Pasteur (Lille), le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), l'ORA et les laboratoires Wessling (Lyon). Les analyses préparatoires réalisées à l'Ecole des Mines de Douai sont incluses dans la présentation des résultats de cet exercice sous la forme d'un dixième laboratoire.

Un des laboratoires n'a pas rendu de résultats pour des raisons de panne de son instrument d'analyse. Les résultats des autres laboratoires sont globalement positifs. Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, cinq laboratoires sur dix analysent les quatre métaux présents dans les échantillons et respectent les objectifs de qualité (40 % d'incertitude pour As, Cd et Ni et 25 % pour Pb) fixés par la directive pour un niveau de concentration équivalent aux valeurs seuils et valeurs limites. Trois autres laboratoires respectent ces mêmes critères de qualité pour 2 éléments. Deux raisons expliquent pourquoi ces critères ne sont pas respectés pour les autres éléments : soit l'élément n'a pas été détecté ou quantifié, soit la valeur obtenue sort de la gamme d'acceptation du Z-score. Un seul laboratoire a présenté un résultat non satisfaisant et/ou non détecté sur chaque élément pour au moins un des trois échantillons analysés. Il faut noter que cinq laboratoires ayant participé aux deux

exercices d'intercomparaison en 2003 et 2004 ont obtenu de bons résultats pour les quatre éléments visés par rapport au critère de qualité requis.

- Dans la prolongation des travaux engagés en 2003, les essais de comparaison entre les techniques PIXE et ICP-MS ont également eu lieu en 2004. L'écart entre les deux techniques analytiques est globalement inférieur à 20% (Cd, Ni, Pb) et 30% (As). Il faut donc encore améliorer sensiblement la justesse des résultats afin de pouvoir répondre aux critères de qualités requis par la norme qui entrera en vigueur. Le problème du choix des membranes supports pour la collecte des particules reste à résoudre lors de futures essais ;

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

Dans le cadre d'une modification de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de nouveaux polluants. La quatrième directive fille rendra obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure devra être réalisée suivant une méthode de référence CEN ou suivant une méthode démontrée équivalente à cette référence.

Suite à une opération pilote initiée par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) en 1999, la surveillance des métaux en France a pris de l'ampleur et est réalisée par la majorité des AASQA, au moins de façon ponctuelle.

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

Ces travaux se développent en 2004 sous les formes suivantes :

- la transmission de connaissances,
- la distribution de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée,
- l'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires,
- la poursuite des tests d'analyse par PIXE (Proton Induced X-Ray Emission).

1 TRANSMISSION DE CONNAISSANCES

Depuis 1999, début du programme pilote français, grâce aux collaborations que nous avons eues avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés au sein de l'EMD et à notre participation au groupe de travail européen chargé de rédiger une méthode normalisée CEN, nous avons acquis une expérience pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques. Une partie de notre travail consiste à présent à mettre à disposition des AASQA notre expérience. Ce partage se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriers avec les AASQA,
- à travers une aide apportée aux AASQA pour choisir un laboratoire. Un questionnaire (annexe 1) et une procédure ont été rédigés à cet effet (annexe 2),
- de façon plus générale, par la rédaction de notes concernant les procédures de prélèvement (annexe 3) et d'analyse (annexe 4) ou encore les problèmes rencontrés, comme celui de l'analyse de Ni (annexe 5).

2 FILTRES VIERGES

Les particules sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour analyse. La qualité des filtres est un facteur important de la méthode de mesure. Les filtres contiennent généralement des teneurs en métaux qui peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement important pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants peuvent être plus importantes que les teneurs prélevées dans l'air ambiant. Le rôle de l'EMD dans le choix des filtres se décline suivant deux actions : le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz, une veille des filtres existants sur le marché.

2.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse que la qualité des filtres est homogène dans un même lot de fabrication, les filtres que nous utilisons fréquemment (notamment ceux qui sont distribués aux AASQA) sont achetés par lots de fabrication. Une commande correspond généralement à 1500 ou 2000 filtres et est issue d'un même lot de fabrication. Des contrôles sont réalisés avant l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres.

Ces contrôles sont réalisés en prélevant de façon aléatoire un minimum de sept filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant notre procédure classique d'analyse : extraction par minéralisateur micro-ondes en milieu $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ avant analyse par ICP-MS.

2.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

Les filtres fournis aux AASQA sont soit des filtres Whatman de type QMA soit des filtres Pall de type Tissuquartz QAT-UP.

Dans le courant de l'année 2004, nous avons distribué 1300 filtres provenant de la marque Whatman (2 lots de fabrication) et de la marque Pall (1 lot de fabrication). Les teneurs extraites de ces filtres sont rappelées, par lot de fabrication, dans les tableaux ci-après. Sont indiquées la teneur moyenne mesurée dans les filtres, la limite de détection de la technique analytique et la limite de détection de la méthode. Ce dernier indicateur est calculé sur la base de trois fois l'écart type sur les résultats d'analyse des filtres vierges. Il reflète principalement les variations des teneurs élémentaires induites par les filtres.

Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot D1320637

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,7	2,6	43	12
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	0,45	0,35
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,7	7	40	7,4

Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA- lot E1479416

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,8	ND	28	10
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	0,45	0,35
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	1	ND	17	11

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 54799

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD _{techn}	ND	20	3,3
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	0,45	0,35
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,2	ND	5	2,5

La concentration en Cd n'a pas pu être déterminée de façon fiable dans les deux derniers lots de filtres. Cela est dû à un problème de contamination que nous avons rencontré ces derniers temps dans notre laboratoire. Une contamination en Cd a été récemment constatée lors de l'utilisation de pinces en plastique jaune utilisée pour manipuler les filtres. Cette contamination nous a amenés à déclarer que le lot de fabrication E1479416 des filtres Whatman QMA présentait des concentrations élevées en Cd. Nous revenons sur cette affirmation et devons réaliser des analyses complémentaires dans le but de valider les filtres de ce lot.

2.3 Veille des filtres du marché

Afin de pallier de mauvaises surprises telles que la dégradation de la qualité d'un modèle de filtres (comme cela s'est produit pour les filtres Zefluor de marque Gelman), nous poursuivons nos investigations dans la recherche de filtres alternatifs. Un nouveau modèle de filtres a été testé cette année. Il s'agit de filtres en PVC fabriqués par Pall (modèle GLA-5000, taille de pores 5 µm). Le tableau ci-après montre les concentrations métalliques mesurées pour ces filtres.

Tableau 4 : Filtres vierges en PVC (Pall)

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD _{techn}	ND	8	1
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	0,45	0,35
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,2	ND	1	1

L'avantage de ces filtres est de présenter des teneurs métalliques basses pour l'ensemble des éléments qui nous intéressent. Il permet d'obtenir de faibles limites de détection, notamment pour Ni.

Ces filtres ont, d'autre part, été testés pour leur capacité à résister au colmatage. Sur un site urbain de fond, ils permettent de prélever sur une durée de trois jours sans

colmatage. Pour valider son utilisation, il nous reste à analyser des échantillons de particules prélevés avec ce type de filtres. Le problème éventuel est lié au fait que le filtre n'est pas mis en solution lors de l'attaque acide et pourrait, en se recroquevillant, emprisonner les particules prélevées, empêchant leur mise en solution.

3 EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES

Devant le nombre croissant de laboratoires réalisant les analyses de métaux pour les AASQA (à ce jour plus de dix), il devient primordial de contrôler la qualité des analyses réalisées afin de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus. A l'heure actuelle, des contrôles sont déjà réalisés à travers l'analyse de filtres vierges et d'un matériau certifié de référence (MCR). Ces contrôles voient leurs limites :

- il serait très facile à un laboratoire mal intentionné de se procurer le certificat d'analyse du MCR,
- le MCR se trouve sous forme de poudre en vrac et non sous forme de poussières impactées sur un filtre. Il est difficile de projeter les résultats obtenus sur ce MCR pour juger de l'efficacité de la méthode de mise en solution sur un échantillon de particules prélevées sur filtre.

Pour pallier ces difficultés, nous avons organisé, pour la deuxième année consécutive, un exercice de comparaison inter-laboratoires.

3.1 Principe

La difficulté de l'opération réside dans l'obtention de filtres équivalents, chargés avec des particules environnementales. Sous l'impulsion de la commission européenne, un essai a déjà eu lieu dans le but d'obtenir une centaine de filtres équivalents afin de réaliser un MCR. Cette opération a été un échec pour faute d'homogénéité entre les quantités de poussières prélevées sur les différents filtres. Notre projet est moins ambitieux. Nous prélevons douze filtres en parallèle dans un but non pas de fabriquer un MCR, mais de les utiliser dans des campagnes de comparaison inter-laboratoires.

Douze filtres sont prélevés en semi-parallèle. Notre préleveur possède douze voies de prélèvement, mais uniquement quatre systèmes de régulation de débit. En conséquence, seules quatre voies de prélèvement peuvent fonctionner en même temps. Nous réalisons les prélèvements en formant trois groupes de quatre voies. Chaque groupe prélève alternativement pendant trois minutes pendant la durée totale du prélèvement. Cette manière de procéder sous-entend que nous supposons qu'il n'y a pas de variation brutale de la composition et de la teneur de l'aérosol prélevé. Si une variation intervient, elle engendrera des différences de concentrations en métaux sur les filtres issus des différentes voies. Afin de contrôler cette hypothèse nous menons deux actions :

- La première se déroule avant l'exercice de comparaison. Nous prélevons des séries de douze filtres que nous analysons dans notre laboratoire pour étudier l'homogénéité des concentrations métalliques entre les filtres d'un même prélèvement.
- La deuxième se déroule sur les prélèvements de l'exercice de comparaison. Nous analysons trois des douze filtres prélevés pour l'exercice de comparaison (un dans

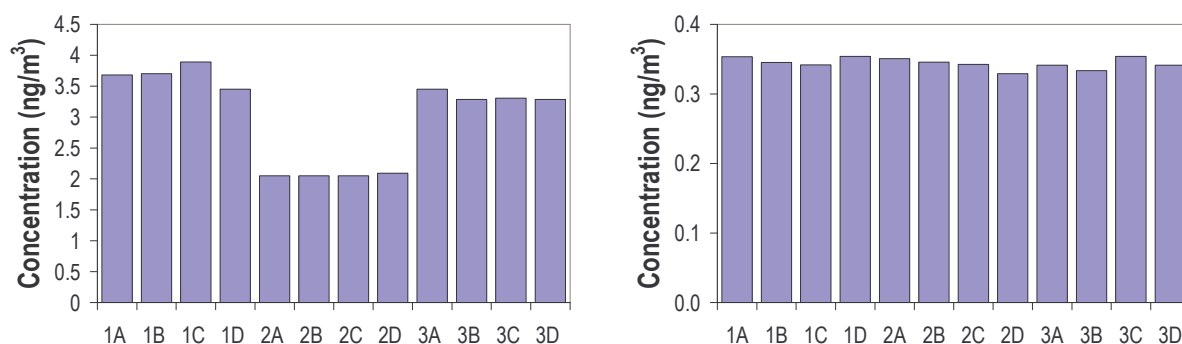
chaque groupe de prélèvement) et nous les analysons pour contrôler l'homogénéité entre les différents groupes.

3.2 Choix du site de prélèvement

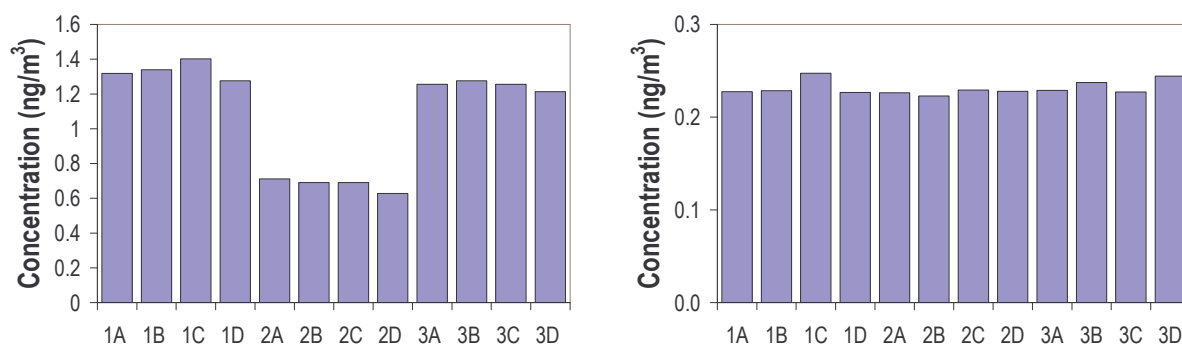
Un premier exercice de comparaison a été réalisé en 2003. Les enseignements de cet exercice ont été :

- Des résultats corrects à excellents pour 6 des 7 laboratoires ayant participé à l'exercice.
- Une quantité de métaux prélevée sur les filtres assez faible et, par conséquent, peu représentative des quantités à surveiller dans un cadre strictement réglementaire (valeurs limites et valeurs cibles des directives européennes).

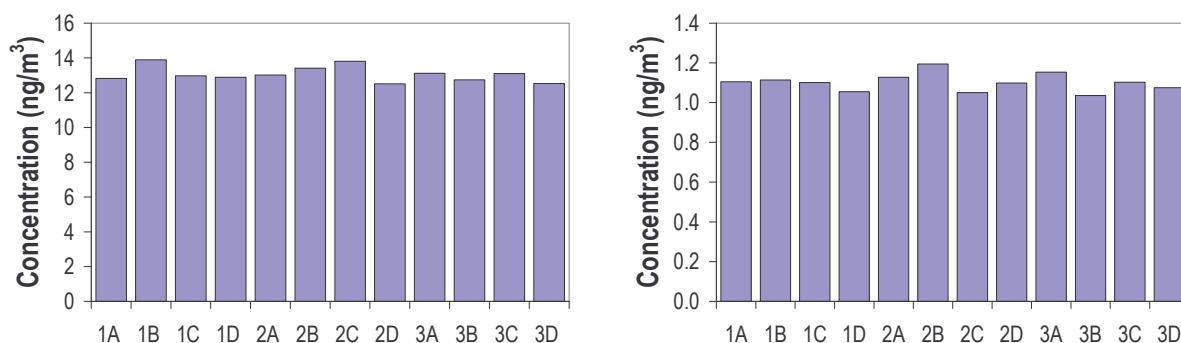
Notre premier travail de l'année 2004 a été d'imaginer et de tester un moyen de réaliser des filtres chargés avec des quantités de métaux plus importantes. Pour cela, nous avons déplacé notre préleveur de son site urbain de fond (Douai) vers un site industriel (Dunkerque) où nous attendions des concentrations métalliques élevées. Nous avons réalisé quatre séries de prélèvements que nous avons analysées dans leur intégralité pour contrôler l'homogénéité des filtres que nous produisons. Les résultats de l'une de ces séries sont présentés ci-dessous et comparés à ceux d'un prélèvement réalisé l'année dernière sur notre site urbain de fond.



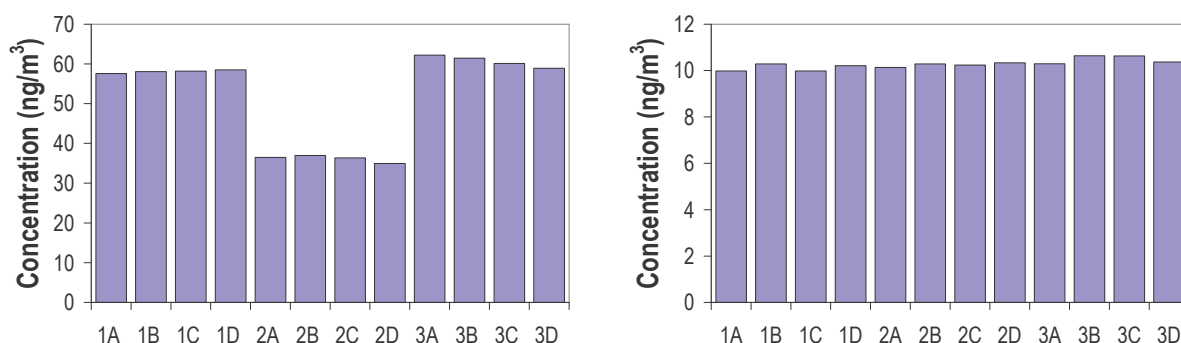
Graphique 1 : Test d'homogénéité en As pour un site industriel (gauche) et pour un site urbain de fond (droite)



Graphique 2 : Test d'homogénéité en Cd pour un site industriel (gauche) et pour un site urbain de fond (droite)



Graphique 3 : Test d'homogénéité en Ni pour un site industriel (gauche) et pour un site urbain de fond (droite)



Graphique 4 : Test d'homogénéité en Pb pour un site industriel (gauche) et pour un site urbain de fond (droite)

Les concentrations mesurées sur le site industriel sont effectivement plus élevées que sur le site urbain de fond (d'un facteur 5 à 10 pour les deux échantillons comparés ci-avant). Par contre, nous avons rencontré un problème important de manque d'homogénéité entre les groupes de prélèvement. Il est probable que, sur le site industriel, l'hypothèse de stabilité de la composition et de la teneur des aérosols ne soit pas remplie, ce qui induit des différences de teneurs métalliques entre les échantillons qui ne sont pas prélevés strictement en même temps.

3.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires

Le manque d'homogénéité entre les filtres prélevés sur notre site industriel nous a poussé à réaliser l'exercice de comparaison inter-laboratoires sur des particules prélevées sur notre site urbain de fond à Douai, malgré les concentrations plus faibles.

Neuf laboratoires d'analyse ont participé à cet exercice : Atmo Picardie, le Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), l'Institut Pasteur (Lille), le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), l'ORA et les laboratoires Wessling (Lyon). Le laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai constitue le dixième laboratoire ayant participé à l'exercice.

Sur l'ensemble des laboratoires ayant participé à l'exercice, 2 d'entre eux ont utilisé la méthode en cours de normalisation par le CEN : attaque en milieu fermé par minéralisateur micro-ondes à l'aide d'un mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène et analyse par ICP-MS ou absorption atomique four. Cinq ont utilisé les techniques de référence, mais un mélange acide différent de celui préconisé par la future norme (acide nitrique seul ou mélange acides nitrique et fluorhydrique). Deux

laboratoires ont réalisé les attaques sur plaque chauffante avec un mélange eau régale et les analyses par absorption atomique four. Le dernier laboratoire n'a pas rendu de résultats, ni d'informations sur les techniques qu'il utilise.

Chaque laboratoire a analysé trois échantillons chargés et trois filtres vierges. Les résultats sont présentés dans le rapport rédigé pour conclure cet exercice (joint en annexe 3). A l'issue de l'exercice, ce rapport a été distribué à l'ensemble des participants, ainsi qu'aux AASQA travaillant avec eux.

Les résultats de cet exercice sont positifs. Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, cinq laboratoires sur dix analysent les quatre métaux présents dans les échantillons et respectent les objectifs de qualité (40 % d'incertitude pour As, Cd et Ni et 25 % pour Pb) fixés par la directive pour un niveau de concentration équivalent aux valeurs seuils et valeurs limites. Trois autres laboratoires respectent ces mêmes critères de qualité pour 2 éléments. Les raisons pour lequel ces critères ne sont pas respectés pour les autres éléments sont diverses : soit l'élément n'a pas été détecté ou quantifié, soit la valeur analysée sort de la gamme d'acceptation du Z-score. Un seul laboratoire a présenté un résultat non satisfaisant et/ou non détecté sur chaque élément pour au moins un des trois échantillons analysés. Le dernier laboratoire n'a rendu aucun résultat à cause d'une défection de son instrument d'analyse.

4 ANALYSES PAR PIXE (PROTON INDUCED X-RAY EMISSION)

Grâce à leurs limites de détection très basses, les techniques d'analyse d'échantillons sous forme liquide (Absorption atomique Four, ICP-MS) sont les techniques les plus appropriées pour la mesure des métaux dans les particules atmosphériques. Elles nécessitent un travail important de préparation de l'échantillon et entraînent des coûts élevés ainsi qu'un risque de contamination ou de perte d'échantillons.

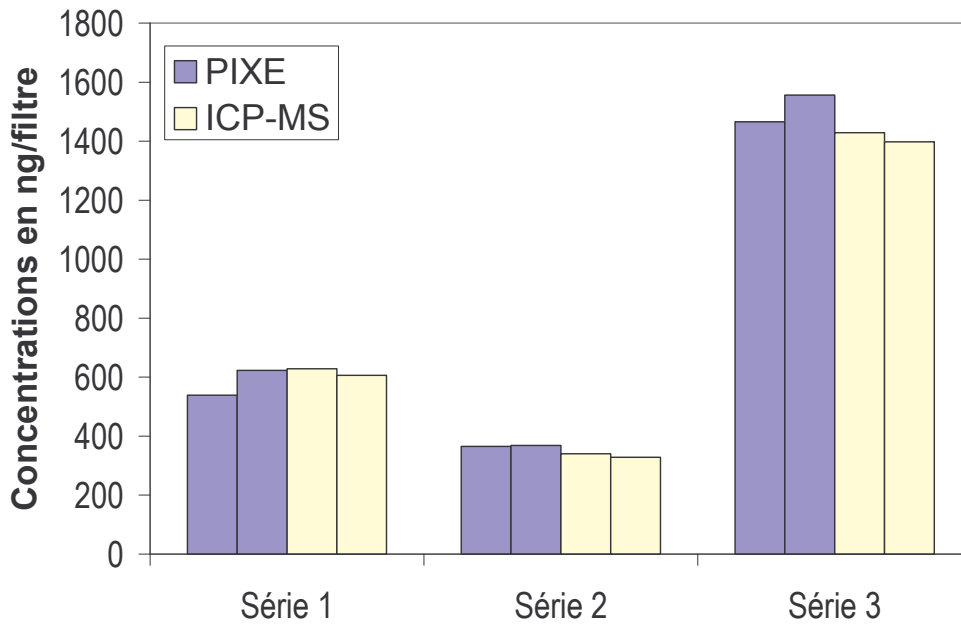
Les techniques permettant d'analyser directement les échantillons sous forme solide sont actuellement peu utilisées en Europe. Le principal obstacle à leur développement est un manque de sensibilité. Nous réalisons une veille technologique afin de surveiller si de nouvelles perspectives apparaissent suite au développement de l'instrumentation d'analyse physique. En 2003, nous avons débuté des essais comparatifs entre ICP-MS et PIXE. Les premiers résultats avaient été encourageants, mais méritaient d'être approfondis. Nous avons poursuivi ces travaux en 2004.

4.1 Rappel des résultats de 2003

Trois séries d'échantillons ont été prélevés sur filtres en nitrate de cellulose à l'aide d'un préleveur Speciation 2300 fabriqué par Rupprecht et Patashnick. Chaque série d'échantillons est constituée de quatre filtres empoussiérés prélevés en parallèle. La durée des prélèvements était de 24 h, ce qui représente 14,4 m³. Cette durée est limitée par des problèmes de colmatage. Les quantités de métaux recueillies se sont avérées faibles et n'ont pas permis d'analyse quantitative des éléments As et Cd par PIXE. Les graphiques 5 et 6 présentent la comparaison des concentrations en Pb et Ni mesurées par PIXE et par ICP-MS.

Les résultats obtenus sur le plomb sont très cohérents. On observe une bonne répétabilité pour chaque technique sur les deux échantillons. Les concentrations moyennes mesurées par PIXE et par ICP-MS montrent, pour chaque prélèvement, des écarts inférieurs à 10 %. Les concentrations moyennes des teneurs mesurées

par chaque technique sur l'ensemble des échantillons différent de moins de 4 %.



Graphique 5 : Analyse de Pb par PIXE et par ICP-MS

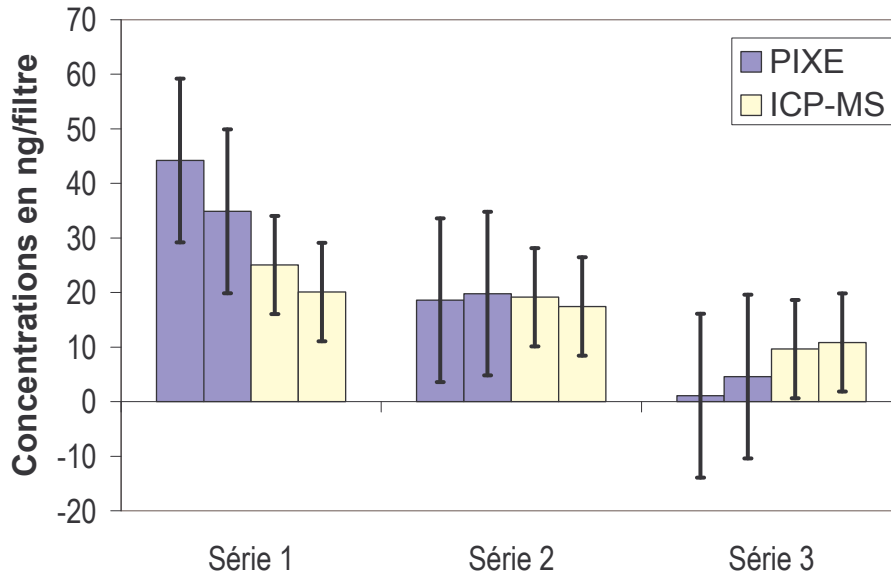
Les résultats obtenus pour Ni sont moins concluants. Deux difficultés ont été rencontrées pour l'analyse de cet élément :

- la quantité de nickel apportée par le filtre est importante par rapport à celle contenue dans les particules atmosphériques. Elle représente de 60 à 80 % de la quantité totale mesurée.

- Les concentrations dans les particules sont faibles vis à vis des incertitudes de mesure.

Afin d'essayer d'estimer l'incertitude sur nos analyses, nous avons calculé les limites de détection des deux méthodes d'analyse utilisées. Pour chaque méthode, nous avons utilisé l'écart type sur l'analyse d'une série de filtres vierges que nous avons élargi avec un coefficient de Student (multiplication par trois). Aux faibles teneurs analysées, la limite de détection est un bon estimateur de l'incertitude de mesure. Nous avons reporté les limites de détection sous forme de moustaches sur le graphique 6.

Le recouvrement des incertitudes nous pousse à conclure que nous ne détectons pas de différence entre les concentrations mesurées par PIXE et par ICP-MS. En ce qui concerne les incertitudes, il faut ajouter que la première mesure par PIXE sur la première série a été réalisée sur une surface réduite et doit probablement être associée à une incertitude plus grande que celle représentée.



Graphique 6 : Analyse de Ni par PIXE et par ICP-MS

La conclusion générale de ces tests est la comparabilité des mesures entre le PIXE et l'ICP-MS, mais aussi la difficulté d'obtenir des échantillons avec des quantités de métaux suffisantes pour réaliser une comparaison fiable pour l'As, le Cd et le Ni.

4.2 Travaux 2004

Nous avons poursuivi ces travaux d'inter-comparaison en 2004 et avons réalisé de nouveaux prélèvements de particules en vue de l'analyse des métaux As, Cd, Ni et Pb. Le principe est toujours le même, nous avons effectué quatre séries de quatre prélèvements d'aérosols sur filtres en nitrate de cellulose en parallèle: deux pour l'analyse PIXE et deux pour l'analyse ICP-MS. Le prélèvement est relativement long (deux semaines en moyenne à un débit de 0,6 m³/h représentant environ 200 m³) afin de tenter de s'affranchir des problèmes de limites de détection observés en 2003 pour l'As et le Cd. Cela permet également de s'approcher des quantités de poussières prélevées par les AASQA (Partisol Plus : 168 m³) qui choisissent généralement une durée de prélèvement d'une semaine à un débit de 1 m³/h.

Les analyses par ICP-MS et par PIXE ont été réalisées sur des filtres impactés par des aérosols ainsi que sur quatre filtres vierges et sont présentées dans les tableaux ci-dessous. La moyenne des filtres vierges a été soustraite des quantités de métaux déterminé sur chaque filtre.

Tableau 5 : Résultats des analyses par ICP-MS pour 8 filtres réalisés au cours de 4 séries de prélèvements (ng/filtre)

		As	Cd	Pb	Ni
Prélèvement 1	Filtre 1A	129	75	3187	348
	Filtre 1B	126	74	3340	412
Prélèvement 2	Filtre 2A	122	76	3156	262
	Filtre 2C	125	78	2963	294
Prélèvement 3	Filtre 3A	151	106	3968	643
	Filtre 3B	152	113	4097	600
Prélèvement 4	Filtre 4C	201	75	3587	464
	Filtre 3D	192	72	3415	451

Tableau 2 : Résultats des analyses par PIXE pour 8 filtres réalisés au cours de 4 séries de prélèvements (ng/filtre)

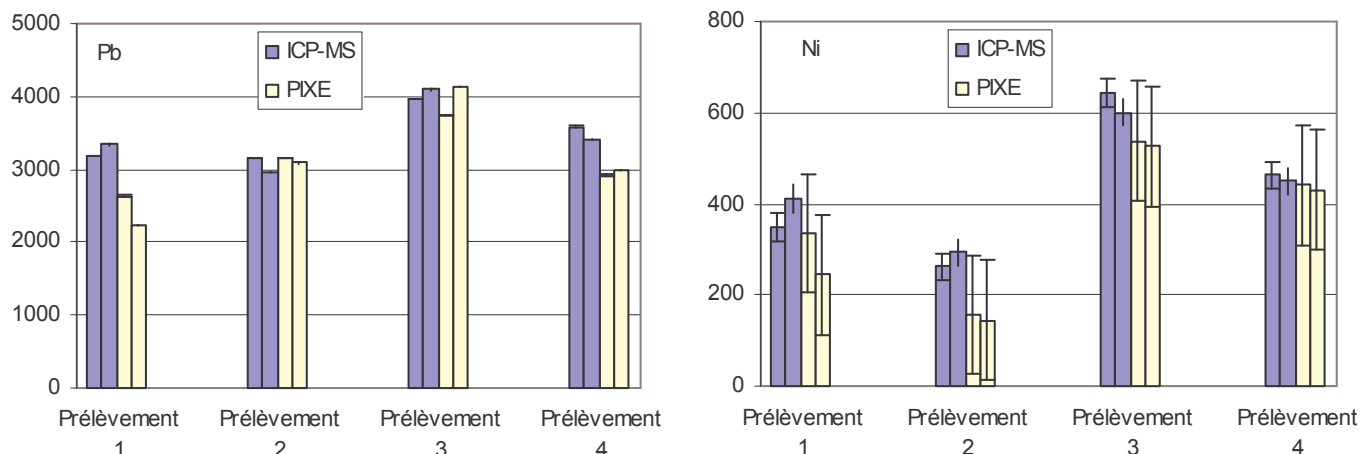
		As	Cd	Pb	Ni
<i>Prélèvement 1</i>	<i>Filtre 1C</i>	175	90	2635	335
	<i>Filtre 1D</i>	80	66	2229	245
<i>Prélèvement 2</i>	<i>Filtre 2B</i>	163	113	3148	156
	<i>Filtre 2D</i>	151	90	3088	144
<i>Prélèvement 3</i>	<i>Filtre 3C</i>	271	113	3745	538
	<i>Filtre 3D</i>	271	173	4139	526
<i>Prélèvement 4</i>	<i>Filtre 4A</i>	223	66	2921	442
	<i>Filtre 4B</i>	235	66	2981	430

Tableau 3 : Teneurs moyennes des filtres vierges et limites de détection des méthodes employées calculées sur la base de trois fois l'écart type des quatre filtres vierges analysés. LDt (limite de détection de la technique): 0.2ng As/filtre

		As	Cd	Pb	Ni
ICP-MS (ng/filtre)	Moyenne filtres vierges	< LDt	0.4	5.0	45.4
	Ecart type	0.7	0.5	2.2	9.9
	LDM	2.1	1.4	6.5	29.6
PIXE (ng/filtre)	Moyenne filtres vierges	< LD	< LD	< LD	98.8
	Ecart type	-	-	-	43.8
	LDM	4.0	7.0	5.0	131.4

Dans le cas du Ni, les blancs sur filtres vierges sont cette année plus élevés que l'année dernière pour la méthode par PIXE, ce qui limite la précision de la mesure et induit une limite de détection de la méthode plus élevée. Cependant, l'écart de mesure entre les deux techniques analytiques pour le Ni est en moyenne de 22% et se situe donc dans la gamme des incertitudes de mesures (reportées sous forme de moustaches dans les graphes ci-dessous) comme cela avait déjà été mis en évidence en 2003. La plus grande quantité de particules récupérées sur les filtres en 2004 ne semble pas avoir amélioré le recouvrement entre PIXE et ICP-MS concernant les métaux Ni et Pb.

Concernant le Pb, un biais moyen de l'ordre de 11% pour l'ensemble des échantillons 2004 est observé légèrement supérieur aux 4% obtenus en 2003 pour ce même élément.

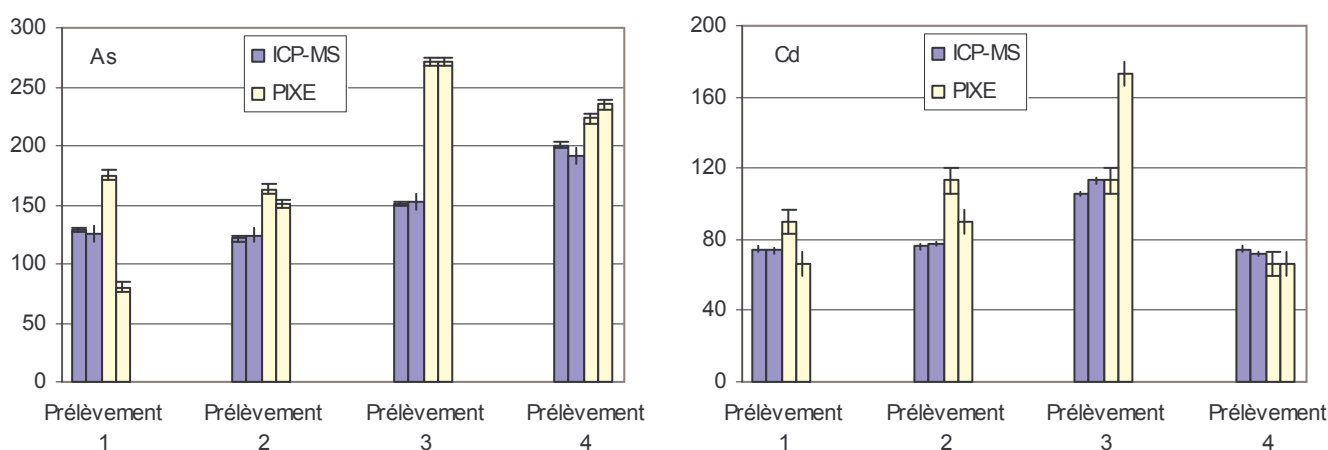


Graphique 7 : Analyses de Pb et Ni par PIXE et par ICP-MS exprimées en ng/filtre

Comparé à l'année 2003, l'augmentation de la quantité de particules récoltées sur les filtres lors du prélèvement a permis de détecter le Cd et l'As par PIXE et de s'affranchir des problèmes de blancs pour ces deux éléments.

Pour l'As, une bonne répétabilité est observée pour chaque technique prise individuellement sur les répliqua à l'exception du prélèvement 1 analysé par PIXE. Nous n'observons pas de tendance particulière alors que deux sur quatre des prélèvements montrent un bon recouvrement (<17%) entre PIXE et ICP-MS. La différence notable observée sur le prélèvement 3, sans doute associé à un biais analytique anormal, conduit à une différence moyenne entre les deux techniques de l'ordre de 31%.

Dans le cas du Cd, la différence entre les valeurs de PIXE et celles obtenues par ICP-MS sont en moyenne de 19% ce qui est encourageant pour cet élément généralement peu sensible par analyse PIXE.



Graphique 8 : Analyses de Cd et d'As par PIXE et par ICP-MS exprimées en ng/filtre

4.3 Conclusions

Il semble que la répétabilité individuelle de chacune des techniques soit satisfaisante pour tous les éléments (à l'exception de deux points aberrants en PIXE) mais que la comparaison entre les deux fasse apparaître des divergences parfois non négligeable (marqué notamment pour l'As et Ni). Cependant, comme en 2003, les mesures de Ni présentent des recouvrements convenable par rapport à la limite de détection des deux méthodes.

La répétabilité de la méthode de prélèvement en « pseudo parallèle » des 8 filtres est théoriquement inférieur à 6-8% suivant les métaux et ne permet donc pas d'expliquer totalement les différences observées entre les deux techniques analytiques. De plus, les limites de détection sont bien inférieures (sauf pour le Ni) à la gamme des concentrations analysées, il faut trouver ailleurs la source de cette différence entre les techniques d'analyses.

Le problème lié au choix de la membrane qui doit être à la fois adaptée au prélèvement des particules atmosphérique (norme EN 12341) et à l'analyse par PIXE semble donc persister malgré les progrès accomplis. L'augmentation de la quantité

de particules récoltées (200m³ d'air filtré) correspondant au cas de figure le plus souvent rencontré par les AASQA, a permis de détecter tous les éléments désirés au PIXE avec des écarts entre les techniques analytiques inférieures à 22% pour le Ni, Pb et Cd mais de 31% pour l'As. D'autres améliorations au niveau du prélèvement et de l'analyse par PIXE doivent encore être apportées afin d'atteindre les critères de qualité (précision, justesse, et reproductibilité) requis dans le cadre de la norme européenne en développement sur les métaux. Ces évolutions permettraient alors de répondre aux directives cadre (96/62/EC) et fille (1999/30/EC) ainsi que la norme CEN en cours d'élaboration pour les analyses de ces métaux dans les aérosols.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques sont maintenant analysés en routine par les AASQA. Nos actions, en 2004, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats à travers :

- le contrôle et la distribution de filtres pour le prélèvement,
- l'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires.

Ces actions sont parallèles à la mesure par les AASQA et nécessitent un suivi dans le temps. La première est déjà effective depuis trois ans. L'exercice de comparaison a été réalisé avec succès pour la deuxième année consécutive. Nous proposons de réinvestir les enseignements de ces exercices en le répétant. Cela permettra de contrôler les résultats des laboratoires d'analyse dans le temps et de donner l'opportunité à de nouveaux candidats de faire leurs preuves.

Une partie de développement reste envisageable. Elle peut prendre deux formes :

- Continuer les efforts engagés dans la recherche d'une technique d'analyse ne nécessitant pas de préparation des échantillons et permettant de réduire les coûts d'analyse. Cette action a été jusqu'à présent infructueuse. Nous restons à l'affût de l'évolution des méthodes et techniques d'analyse de manière à pouvoir réagir rapidement si une nouveauté intéressante émerge.
- Etendre la gamme des métaux analysés. Les AASQA exercent naturellement leur surveillance envers les gros émetteurs des éléments As, Cd, Ni et Pb, que sont les industries. Afin d'assurer leurs constats sur la mise en évidence des sources supposées et/ou d'améliorer leur diagnostic sur l'impact sanitaire des rejets industriels, les AASQA émettent le désir de suivre de nouveaux métaux traceurs des industries ciblées et potentiellement toxiques. Cette extension permettrait, en outre, de commencer à accumuler des données sur une gamme plus large d'éléments, déjà surveillés chez nos voisins européens, et susceptibles d'entrer sous le coup de la réglementation en cas d'évolution des directives européennes.

ANNEXE 1 :

QUESTIONNAIRE POUR LE CHOIX D'UN LABORATOIRE

EN VUE DE L'ANALYSE DE AS, CD, NI ET PB

DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

Questionnaire destiné aux laboratoires d'analyse pour la mesure des métaux lourds dans les particules atmosphériques

Dans le cadre d'une directive européenne, les réseaux seront amenés à surveiller quatre métaux lourds (As, Cd, Ni, Pb) dans les particules atmosphériques. Ces particules sont prélevées sur filtres. Les teneurs étant très faibles, ce questionnaire a pour but de faire une première estimation des performances des laboratoires qui seront associés à cette surveillance. Les teneurs recherchées sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ng / filtre. Le diamètre des filtres varie de 47 à 150 mm.

Les techniques classiquement utilisées sont dites par voie chimique humide et requièrent une préparation préalable de l'échantillon (digestion totale des particules ou extraction des métaux). Les questions suivantes portent sur les étapes de préparation et d'analyse de l'échantillon.

1 PREPARATION DE L'ECHANTILLON

Pouvez-vous renseigner les paramètres concernant la préparation des échantillons pour une analyse par voie chimique humide ?

Type de chauffage (plaque chauffante, micro-ondes...) :

.....

Milieu ouvert ou fermé :

Utilisation d'un réfrigérant en milieu ouvert ?

Durée de la minéralisation :

Type, marque et volume des acides utilisés :

.....

.....

Effectuez-vous une préparation complémentaire pour l'analyse de As ? Si oui, laquelle ?

.....

.....

.....

Volume final de l'échantillon :

2 ANALYSE DE L'ECHANTILLON

Quels moyens analytiques mettez-vous en œuvre pour l'analyse de As, Cd, Ni et Pb à l'état trace ?

2.1 As

Technique analytique :

.....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) :

2.2 Cd

Technique analytique :

.....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) :

2.3 Ni

Technique analytique :

.....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) :

2.4 Pb

Technique analytique :

.....

Limite de détection (exprimée en ng/filtre) :

Quelle définition utilisez-vous pour calculer les limites de détection de vos outils analytiques :

.....

3 EXPERIENCE DU LABORATOIRE

Avez-vous une expérience dans le domaine de la minéralisation de particules (prélevées à l'émission ou dans l'environnement) ? Précisez laquelle :

.....

.....

Avez-vous une expérience dans le domaine de l'analyse de métaux traces ?

Précisez laquelle :


.....

.....

Votre laboratoire est-il agréé ou accrédité dans ce domaine ? Précisez :

.....

.....

Ce questionnaire a été réalisé par Antoine Robache ( Ecole des Mines de Douai - Tel : 03 27 71 26 24 - email : robache@ensm-douai.fr) dans le but de fournir aux réseaux de surveillance de la qualité de l'air des critères pour le choix d'un laboratoire d'analyse

ANNEXE 2 :

PROCEDURE DE TEST D'UN LABORATOIRE

EN VUE DE L'ANALYSE DE AS, CD, NI ET PB

DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

Procédure proposée pour le choix d'un laboratoire (Analyse des métaux lourds)

Pour choisir un laboratoire d'analyse, nous vous proposons de suivre la démarche suivante :

① Envoyer le questionnaire au laboratoire. Cette étape permet de prendre un premier contact avec le laboratoire d'analyse, d'évaluer ses performances. Il peut aussi permettre d'avoir un échange afin de définir les méthodes de préparation et d'analyse des échantillons (types d'acides, volumes, techniques utilisées). Il est donc préférable de réaliser cette étape avant toute demande d'analyse.

② Analyse d'une série de sept filtres vierges. Envoyer sept filtres vierges en fibre de quartz au laboratoire. Leur demander de préparer les filtres suivant la procédure envisagée pour l'analyse des métaux As, Cd, Ni, Pb dans les particules atmosphériques. Les résultats seront utilisés pour calculer les limites de détection du laboratoire. Leur demander de joindre, aux résultats d'analyse, les détails de leur procédure de minéralisation (puissance ou température de chauffage, milieu ouvert ou fermé, acides, volumes d'acide...)

③ Analyse du Matériau Certifié de Référence. Il s'agit de poussières prélevées dans un environnement urbain qui se présentent en vrac dans le flacon. La masse de matériau dans ce flacon est approximativement égale à 25 mg. Réaliser trois échantillons (prise d'essai de, approximativement, 5 mg), les mettre en solution et les analyser suivant la procédure utilisée pour l'analyse des filtres vierges.

A chaque étape, je reste à votre disposition pour dépouiller et commenter les résultats fournis par chaque laboratoire.

Ce document a été réalisé par Antoine Robache ( Ecole des Mines de Douai - Tel : 03 27 71 26 24 - email : robache@ensm-douai.fr) dans le but de fournir aux réseaux de surveillance de la qualité de l'air des critères pour le choix d'un laboratoire d'analyse

ANNEXE 3 :

PROCEDURE DE PRELEVEMENT DE LA

FRACTION PM10 DES PARTICULES

EN VUE DE L'ANALYSE DE AS, CD, NI ET PB

Recommandations concernant l'échantillonnage à l'aide du préleveur LVS R&P Partisol Plus et la récupération des données

1 Gestion des filtres

1.1 Type de filtres

Les filtres recommandés dépendent de la durée du prélèvement que vous désirez réaliser. Pour un prélèvement journalier, les membranes en Téflon présentent l'avantage d'une faible contamination en métaux. Les filtres à utiliser sont les suivants:

Marque: **Pall**

Type: **ZEFLUOR**

Caractéristiques: **Filtre Téflon PTFE, Ø 47 mm, taille de pores 2 µm**

Référence: **P5PJ047**

Pour les prélèvements hebdomadaires, les filtres en fibre de quartz présenteront l'avantage d'une faible perte de charge. Ces filtres vous seront fournis, sur simple demande, par l'EMD. Deux types de filtres sont utilisés : le modèle QMA de marque Whatman et le modèle QAT-UP de marque Pall.

1.2 Stockage des filtres

Les filtres peuvent être stockés dans des boîtes de transport individuelles pour filtres du type :

Marque: **Pall Gelman**

Type: **Boîte de Pétri Analyslide**

Caractéristiques: **boîte en polystyrène pour filtre Ø 47 mm**

Référence: **7231**

Il est aussi possible d'utiliser de simples boîtes de Pétri disponibles auprès des fournisseurs de matériel de laboratoire.

1.3 Sens de filtration à respecter.

Les membranes en Téflon présentent une face collectrice (recto) et une face support (verso). D'après le fournisseur, les filtres sont rangés dans la boîte d'origine face collectrice vers le haut. Il faudra veiller à ne pas retourner un filtre vierge lors de son installation dans la cassette porte-filtre ou lors d'une opération de pesée.

Les filtres en fibre de quartz ne possèdent pas de face de collecte préférentielle.

1.4 Manipulation des filtres:

Toute manipulation de filtres (mise en place dans les cassettes porte-filtres, stockage dans les boîtes de transport individuelles) doit se faire dans un local propre. Manipuler les filtres avec des pinces en plastique à embouts lisses (non crantés). Ne pas mettre de repère sur les filtres. L'identification des filtres sera apposée sur la boîte de transport individuelle. Les porte-filtres doivent être propres visuellement. Un nettoyage à l'air comprimé sec est suffisant.

2 Programmation du préleveur

La programmation présentée est une programmation pour un prélèvement hebdomadaire (option retenue par la majorité des AASQA). L'heure de début de prélèvement est fixée à 00h00 (minuit).

Le programme d'échantillonnage est à effectuer en mode " Basic Sampling "

L'appareil est en mode " Stop operating ". A partir de l'écran affiché (cf. figure 1), presser la touche F5 <Setup> pour accéder à l'écran " Sample Setup " et aux caractéristiques de programmation par défaut de votre séquence de prélèvements (cf. figure 2)

Stat: OK	Partisol 2025	Mode: Stop
Current Time:	10.00	04/10/27
Start sample:	00.00	04/10/28
Stop sample:	00.00	04/11/03
Filter ID:	654321	
Cassette ID:	200246	
Blank:	No	
Help	Stats	FiltSet
	Data	Setup

Figure 1: écran affiché en mode " Stop operating "

Sample Definition Method:	_ Basic
Default Sample Start Time:	00:00
Default Sample Duration:	168:00
Default Sample Repeat Time:	168:00
Default Filter Type:	P
Sample Flow Rate:	16.7
Flow Error Mode: Err	Separators: No
Help	SetEPA
	System

Figure 2: écran " Sample Setup "

Pour la première programmation, procéder de la manière suivante :

- ① Le curseur _ étant sur la ligne " Sample Definition Method ", appuyer sur la touche <EDIT>, (le curseur se change en carré clignotant) puis presser sur les touches F1 <+ List> ou F2 <-List> pour sélectionner la configuration " Basic ".
- ② A l'aide des flèches de déplacement et du clavier alphanumérique, définir vos paramètres d'échantillonnage par défaut:
 - l'heure de début de prélèvement soit 00:00,
 - la durée de prélèvement soit 168 h
 - un temps de répétition (Sample Repeat Time) de 168 h de façon à échantillonner toutes les 168 h

Valider la configuration par <ENTER>. L'écran affiche alors un message de confirmation auquel il faut répondre en appuyant sur la touche " F1:Yes " puis sur n'importe quelle touche.

3 Débit et configuration du préleveur

Le débit de prélèvement est fixé à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ quelles que soient les conditions ambiantes de température et de pression. Cette condition correspond au mode de fonctionnement de la tête utilisée (tête PM_{10} d'origine américaine).

Vérifier la configuration du préleveur:

L'appareil est en mode " Stop operating " (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <F5> pour faire apparaître l'écran " System Setup " (cf. figure 3)

System Setup			
Average Temp:	99	Standard Temp:	00
Average Pres:	999	Standard Pres:	760
Date Form:	01:01:99	Average Time:	000
Time Form:	13:00:00		
Curr Time:	17:15:00		
Curr Date:	27:04:99		
StCode			

Figure 3: écran " System Setup "

Les paramètres " Average Temp " et " Average Pres " doivent être fixés respectivement à 99 et 999 afin que le débit du préleveur soit asservi aux mesures des capteurs de température et de pression de l'appareil.

4 Procédure concernant le prélèvement

4.1 Procédure à appliquer sur le site de prélèvement

La procédure à suivre est décrite par le synoptique suivant:

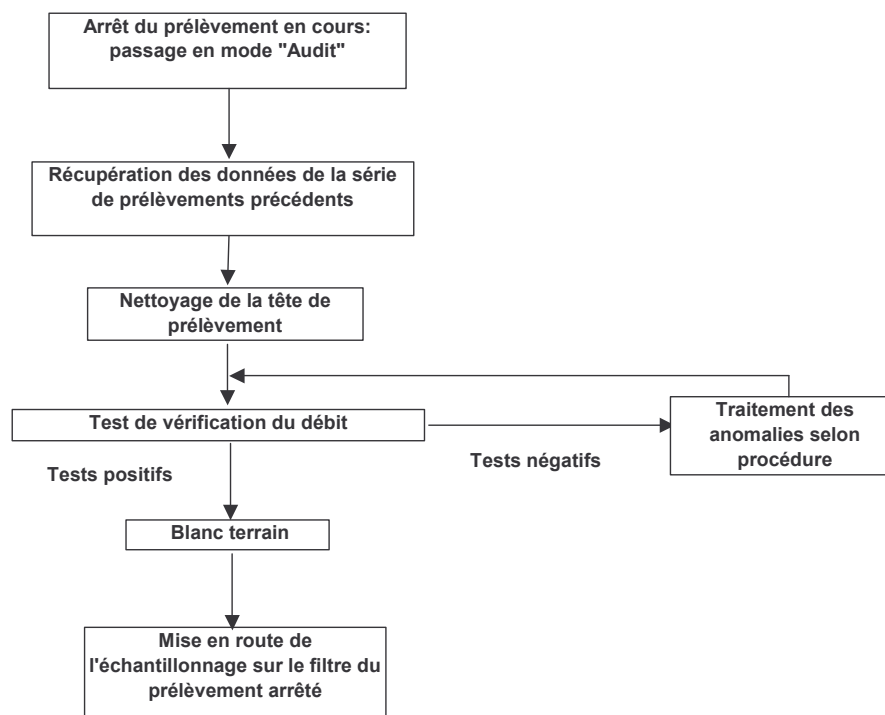






Figure 4: synoptique de procédure à appliquer sur site

Pour le lancement du premier prélèvement, commencer la procédure avec le nettoyage de la tête et l'achever en programmant le début du premier prélèvement pour une heure et une date postérieure à la mise en route du préleveur.

4.2 Récupération des données

Cette procédure s'applique pour une arrivée durant le dernier prélèvement de la série précédente. Vous munir d'un PC portable avec le logiciel de communication RPCComm et le câble RS232 fournis avec le Partisol Plus.

- L'appareil est en mode " Sampling ", en cours d'échantillonnage sur le dernier filtre de la série précédente. Appuyer sur la touche <STOP> pour arrêter le prélèvement. Choisir le mode " Audit " en appuyant sur la touche <F1>. L'appareil demande alors quel type de test vous désirez effectuer (test de fuite ou audit de paramètres). Appuyer sur n'importe quelle touche pour revenir à l'écran principal (cf. figure 1).
- Connecter votre PC sur le préleveur à l'aide du câble RS232. Récupérer les données relatives à la série de prélèvements venant d'être effectués selon la procédure suivante:
 - double-cliquer sur l'icône RPCComm puis ouvrir le fichier de configuration adéquat, dans la « Connect list », sélectionner « 2025 » (Partisol Plus 2025)
 -  établir la connexion entre l'ordinateur et le préleveur
 -  sélectionner les 3 types de fichiers à télécharger (filter, interval et input data)
 -  transférer les données à partir du dernier téléchargement (si besoin de repositionner le pointeur plus avant, se référer à l'annexe III, § 3.1)
 -  sauvegarder les 3 fichiers en les nommant.

Il convient de rappeler qu'à l'arrêt du dernier prélèvement, le dernier porte-filtre est toujours en position d'échantillonnage malgré l'arrêt de la pompe.

Les données relatives à l'échantillonnage en cours ne seront récupérées qu'à la prochaine relève de filtres. En fonction du résultat du contrôle des paramètres d'échantillonnage, les données relatives à ce prélèvement correspondront à une ou deux lignes d'enregistrement.

4.3 Nettoyage de la tête de prélèvement

Le nettoyage de la tête de prélèvement est à effectuer à chaque changement de série de filtres et au minimum une fois par mois. La procédure est décrite dans le manuel d'utilisation en anglais page H-1 appendix H " Maintenance of inlets ". Après le nettoyage de l'intérieur de la tête, il est recommandé de graisser avec le doigt la zone d'impaction (partie horizontale de la paroi interne) à l'aide de graisse silicone en pâte:

ex: **graisse pour couvercle de dessiccateur de laboratoire**

4.4 Test de vérification du débit

Ce test est à effectuer en mode “ Audit ” (cf. figure 7).

Audit				
Filt Temp:	15.5		Set Flow:	16.7
Amb Temp:	15.6		Cur Flow:	16.68
Ampb Pres:	760		FTS Pres:	0.00
Amb %RH:	75		FTS Flow:	0.00
			FTS Const m:	0.000
Timer:			FTS Conts b:	0.000
Help	Pump	Valve	FiltAdv	LeakChk

Figure 7: écran “ Audit ”

Page 66 du manuel, paragraphe 10.1.6 “ Vérification du débit ” à effectuer avec un porte-filtre muni d’un filtre de prélèvement et l’adaptateur du fournisseur. Il est conseillé de laisser ce porte-filtre dans l’enceinte du préleveur, face de collecte protégée pour éviter toute pollution (ex: avec un couvercle de boîte de Pétri).

Ce test vous permet de récupérer le dernier filtre de la série de prélèvements précédents. Dans la suite de la procédure, il sera introduit dans le magasin de réserve après le filtre “ Blanc Terrain ”.

En cas de non respect de tolérances, il conviendra de se référer à la section 11 page 67 “ Procédures de calibration ” du manuel de l’appareil.

Ces procédures nécessitent de sortir du mode “ Audit ” en appuyant sur la touche <STOP>. L’appareil se remet alors en mode “ RUN ” (échantillonnage). Appuyer une nouvelle fois sur <STOP>. Le dernier prélèvement est alors arrêté définitivement et les données relatives sont figées.

Une fois ce test de vérification terminé, vous pouvez passer au démarrage de la prochaine série de prélèvements. Le 2ème porte-filtre avec son filtre utilisé lors de ce test est toujours en position d’échantillonnage

4.5 Préparation des blancs et des magasins

Transmettre au laboratoire d’analyse 2 témoins par série de filtres:

- un “ blanc laboratoire ”: filtre vierge conservé dans le local de manipulation des filtres dans sa boîte de transport individuelle fermée
- un “ blanc terrain ”: filtre vierge dans une cassette porte-filtre, accompagnant les filtres à exposer et soumis à la procédure décrite ci-dessous.

Préparer en laboratoire un magasin de porte-filtres munis de filtres, **le premier porte-filtre constituant le “ blanc terrain ”**. Ce magasin est le “ magasin de réserve ”.

Le “ magasin de stockage ” désigne le magasin vide où seront récupérés les filtres empoussiérés. A chaque relevé de série de filtres, vous pourrez utiliser le “ magasin de réserve ” vide comme “ magasin de stockage ”.

4.6 Mise en route de l'échantillonnage

Deux cas de figures se présentent

4.6.1 Les tests de vérification de paramètres d'échantillonnage sont corrects. L'appareil est toujours en mode " Audit " (cf figure 7).

- ① Insérer le magasin de réserve dans le préleveur. De haut en bas, l'ordre des filtres est " Blanc terrain ", " Filtre ayant échantillonné en début de semaine ", " Filtres vierges ".
- ② Appuyer sur la touche F4 <FiltAdv> afin de récupérer le porte-filtre ayant servi au test de fuite externe et au contrôle du débit. Le filtre en position d'échantillonnage est le " Blanc Terrain ".
- ③ Placer le magasin de stockage vide dans son logement. Veiller à ce que le piston interne soit en position haute pour éviter un retournement de porte-filtre lors d'un changement.
- ④ Appuyer à nouveau sur la touche F4 <FiltAdv> pour faire passer le " Blanc terrain " dans le magasin de stockage. Le " blanc terrain " est ainsi récupéré. C'est le premier porte-filtre dans le magasin de stockage en partant du bas. Le filtre en position d'échantillonnage est le filtre dont vous avez arrêté le prélèvement en arrivant sur le site.
- ⑤ Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l'écran principal (cf. figure 1)
- ⑥ Appuyer sur la touche <RUN> pour recommencer le prélèvement.

Il est à noter que le logiciel de l'appareil amputera la durée de prélèvement du temps nécessaire aux contrôles des paramètres.

4.6.2 Certains paramètres d'échantillonnage ont nécessité d'être réajustés. L'appareil est donc en mode " Stop operating " (cf. figure 1).

- Appuyer sur la touche <MENU> pour faire apparaître l'écran " Master Menu " (cf. figure 8)

Master Menu				
>	Status Codes			
	System Status			
	Sampling Setup			
	Data Storage			
	System Setup			
	Service Mode			
StCode				

Figure 8: écran " Master Menu "

- Insérer le magasin de réserve dans le préleveur. De haut en bas, l'ordre des filtres est " Blanc terrain ", " Filtre ayant échantillonné en début de semaine ", " Filtres vierges ".
- Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur > jusqu'à la ligne intitulée " Service Mode ". Presser <ENTER>. L'appareil demande alors une confirmation de demande d'accès au mode " Services ". Appuyer sur la touche F4 <Yes> pour afficher l'écran " Service Menu " (cf. figure 9):

Service Menu				
System Maintenance Routines				
>	Manual Motion Tests			
	Calibration / Audit			
	Low Level System Info			
	Exit Service Mode			
Leak Check	Audit			

Figure 9: écran “ Services Menu ”

- Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur > jusqu’à la ligne intitulée “ Manual Motion Tests ”. Appuyer sur la touche F4 <Filt Exch> pour afficher l’écran “ Filter Exchange ” (cf. figure 10):

Valves		Filter Exchange	Step: - - - -	
			1	2
Pressure:	OFF	Pump:	OFF	OFF
Shuttle:	OFF		LiftUp:	ON
MagPres:	OFF	Shuttle	LiftDn:	OFF
LiftPush:	OFF	Rdy:	ON	OFF
PushPres:	OFF	Ext:	OFF	OFF
ON/OFF	AmbFilt	FlowVal	Start	Misc

Figure 10: écran “ Services Menu ”

- Appuyer sur la touche F4 <Start> commandant le passage du premier porte filtre (le “ Blanc terrain ”) depuis le magasin de réserve en position d’échantillonnage. Vous pouvez alors récupérer le porte-filtre avec son filtre ayant servi à la vérification du débit d’échantillonnage.
- Revenir à l’écran “ Services Menu ” en appuyant sur la touche <MENU>. Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur > jusqu’à la ligne intitulée “ Exit Service Mode ”. Appuyer sur <ENTER>. Le préleveur retourne alors sur sa configuration de fonctionnement habituelle.
- Placer le magasin de stockage vide dans son logement. Veiller à ce que le piston interne soit en position haute pour éviter un retournement de porte-filtre lors d’un changement.

Programmer la séquence de prélèvement du filtre n°1 de votre série. Le programme d’échantillonnage est à effectuer en mode “ Basic Sampling ”. Cette programmation est utilisée pour 2 objectifs :

- récupérer le “ Blanc Terrain ” dans le magasin de stockage,
- lancer le premier échantillonnage sur le filtre ayant déjà prélevé, ceci afin de terminer la journée de prélèvement. Il est à noter que ce prélèvement se fera sur moins de 168 h et que 2 lignes de données lui correspondront dans le fichier de récupération de données de l’appareil.

- A partir de l’écran principal (cf. figure 1), presser la touche F5 <Setup> pour accéder à l’écran “ Sample Setup ” et aux caractéristiques de programmation par défaut de votre séquence de prélèvements (cf. figure 11)

Sample Definition Method: _ Basic				
Default Sample Start Time: 00:00				
Default Sample Duration: 168:00				
Default Sample Repeat Time: 168:00				
Default Filter Type: P				
Sample Flow Rate: 16.7				
Flow Error Mode: Err		Separators: No		
Help	SetEPA			System

Figure 11: écran “ Sample Setup ”

- Vérifier qu’elles sont correctes. Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l’écran principal (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <F3: FiltSet> pour accéder à l’écran “ Basic Sampling ”(cf. figure 12):

Stat: OK		Filter Setup		Mode: Stop	
Start date: 28/04/99					
The Current Time is:		11:26	27/04/99		
Sample start at:		00:00	27/04/99		
Each sample will collect for		168:00 hours			
Help	+ day	next day	FiltLst		

Figure 12: écran affiché en mode “ Basic Sampling ”

Cet écran permet de programmer votre premier prélèvement

- En mode <EDIT>, remettre la date du jour comme date de début de votre premier prélèvement:

Exemple: Nous sommes le 27/04/99, il est 11h26. La date de début de prélèvement est annoncée au 28/07/99. Cette date est à modifier (cf. figure 12)

- Valider ce changement par <ENTER>. L’appareil avertit alors que le premier prélèvement se fera de manière incomplète par rapport à la configuration de base (prélèvement de 24 heures). Appuyer sur n’importe quelle touche et repasser à l’écran “ Basic Sampling ”. Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l’écran principal.

- Appuyer sur la touche <RUN> pour lancer l’échantillonnage. Le préleveur fait passer le porte-filtre “ Blanc Terrain ” dans le magasin de stockage et commence à échantillonner sur le premier filtre. Le “ blanc terrain ” est ainsi récupéré. C’est le premier porte-filtre dans le magasin de stockage en partant du bas.

Le premier filtre échantillonnera sur une durée inférieure à 24 heures. La programmation par défaut sera reprise par le préleveur dès le deuxième filtre.

Ce document a été réalisé par Antoine Robache ([LCSQA](mailto:ant.robache@lcsqa.fr) Ecole des Mines de Douai - Tel : 03 27 71 26 24 - email : robache@ensm-douai.fr) et François Mathé dans le but de fournir aux réseaux de surveillance de la qualité de l’air des critères pour le choix d’un laboratoire d’analyse

ANNEXE 4 :
PROCEDURE D'ANALYSE DE
AS, CD, NI ET PB DANS LA
FRACTION PM10 DES PARTICULES

Détermination des teneurs en As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques

1 REFERENCE NORMATIVE

La procédure décrite ci-dessous est inspirée du projet de norme PrEN 14902 : "Qualité de l'air ambiant : Méthode normalisée pour la mesure de Pb, Cd, As et Ni dans la fraction MP10 de la matière particulaire en suspension".

2 PRINCIPE

Les métaux présents dans les particules atmosphériques sont recueillis sur un filtre, puis mis en solution dans un milieu acide, à l'aide d'un minéralisateur micro-ondes. L'échantillon liquide est analysé par ICP-MS ou GFAAS.

3 PRELEVEMENT

3.1 Préleveur

Les prélèvements doivent être réalisés suivant les prescriptions données par la norme EN 12341 : "Détermination de la fraction PM10 de matière particulaire en suspension - Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage".

Cette norme définit des systèmes de prélèvement de référence et des critères permettant de juger si un préleveur est équivalent à ces systèmes. Dans le cadre de la mesure des métaux, nous sommes tenus d'utiliser un des systèmes de prélèvement de référence ou un préleveur équivalent. Un seul système de prélèvement de référence est commercialisé dans son intégralité (système de aspiration + tête de prélèvement) : le Kleinfiltergerät (KFG). Le Partisol Plus est un des préleveurs équivalents.

En outre, nous conseillons l'utilisation d'un préleveur LVS qui permet la modulation du temps de prélèvement (de journalier à hebdomadaire, voire plus) et qui permet l'analyse de l'intégralité du prélèvement.

Dans le cas de l'utilisation d'un HVS et de l'analyse partielle de son filtre, il est nécessaire de montrer l'homogénéité du dépôt analysé. Cette démonstration est à exécuter en découpant des sous-échantillons qui représentent au minimum 30 % de la surface d'un filtre. L'écart type de la concentration en Pb dans les sous-échantillons doit être inférieur à 5%. Cette démonstration est à réaliser uniquement pour montrer que le type de tête PM10 utilisé fonctionne correctement. Il n'est, par conséquent, pas nécessaire de répéter cette opération. L'utilisation d'un parc de préleveur peut être validé sur un prélèvement.

3.2 Filtres

Les filtres utilisés doivent répondre à deux critères :

- leur efficacité de rétention doit être supérieure à 99,5 %. La justification de cette caractéristique peut être apportée à partir des données fournies par le constructeur des filtres. Le test généralement utilisé calcule une efficacité de rétention pour les particules d'un diamètre de 0,3 μm .

- la quantité d'impuretés métalliques apportée par les filtres doit être limitée et/ou stable. La quantité considérée est la quantité de métal qui est apportée par le filtre lors du traitement d'un filtre vierge en suivant la procédure de préparation utilisée pour les échantillons de particules. Le critère d'acceptation porte sur une variabilité maximale sur des teneurs observées pour une série de filtres vierges. En d'autres termes, les teneurs métalliques induites par les filtres doivent permettre d'atteindre les limites de détection définies en 4.4.

Pour le choix d'un filtre, il faut ajouter, aux critères ci-dessus évoqués, un critère supplémentaire : l'utilisation d'un filtre dans la ligne de prélèvement crée une perte de charge qui peut entraîner un arrêt rapide du prélèvement par colmatage.

Afin d'éviter ce type de problèmes, nous préconisons l'utilisation de deux types de filtres :

- les filtres en Téflon présentent généralement des teneurs en éléments métalliques très faibles, nous les utilisons pour des prélèvements journaliers, particulièrement le filtre Zéfluor de taille de pores 2 μm (Gelman) qui engendre une perte de charge relativement faible pour un filtre Téflon,
- les filtres en fibre de quartz occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques assez faibles. Les filtres QMA (Whatman) et QAT-UP (Pall) conviennent également à la mesure des métaux.

Les teneurs métalliques induites par les filtres lors du processus de préparation des échantillons sont une caractéristique très importante qui conditionnent les performances de la méthode. Il est important d'acheter les filtres dont vous avez besoin par lots de fabrication afin d'assurer une constance dans leur qualité. En outre, à chaque utilisation d'un nouveau lot, il est nécessaire de contrôler sa qualité en analysant au minimum sept filtres vierges. Même des filtres habituellement à faibles teneurs en métaux, comme les filtres Téflon, présentent parfois des concentrations élevées.

L'Ecole des Mines de Douai achète des lots de filtres en fibre de quartz qu'elle contrôle avant de les redistribuer aux AASQA. Ils sont disponibles sur simple demande.

3.3 Procédure de prélèvement

Une procédure de prélèvement pour l'utilisation des préleveur Partisol Plus 2025 a été rédigée par l'Ecole des Mines de Douai. Elle est disponible sur simple demande.

4 PREPARATION DES ECHANTILLONS ET ANALYSE

4.1 Mise en solution

La méthode de référence européenne préconise une mise en solution des particules réalisée grâce à une attaque acide dans un minéralisateur micro-ondes travaillant sous pression.

4.1.1 Réactifs

Les réactifs doivent être suffisamment purs pour ne pas entraîner de contamination des échantillons. Il est conseillé d'utiliser :

- de l'eau doublement déminéralisée de conductivité inférieure à 0,07 $\mu\text{S}/\text{cm}$,
- de l'acide nitrique concentré (65 %) dont les concentrations spécifiées par le constructeur en As, Cd, Ni et Pb sont inférieures à 0,005 ppm,

- de l'eau oxygénée à 30 % dont les concentrations spécifiées par le constructeur en As, Cd, Ni et Pb sont inférieures à 0,005 ppm.

Pour contrôler l'efficacité de la mise en solution et la justesse de l'analyse, il est préconisé d'utiliser un Matériau de Référence Certifié. Le matériau le plus proche de la matrice et des concentrations dans l'air ambiant est, actuellement, le NIST SRM 1648 qui est revendu en France par <http://www.techlab.fr/htm/index.htm>.

4.1.2 Nettoyage de la verrerie

Afin d'éviter tout problème de contamination, il est nécessaire de nettoyer soigneusement la verrerie avant son utilisation. Pour cela, deux procédures sont proposées :

- La première procédure peut s'appliquer à l'ensemble de la vaisselle. Elle est constituée de trois étapes.
 - ① Laisser tremper la vaisselle dans un bain d'acide nitrique dilué (10 %) au minimum une nuit, de préférence plusieurs jours.
 - ② Rincer trois fois à l'aide d'une solution d'acide nitrique diluée.
 - ③ Rincer trois fois à l'eau déminéralisée.
- La seconde procédure est applicable à la vaisselle utilisée par le minéralisateur micro-ondes. Il est à noter que la première procédure décrite ci-dessus est aussi applicable à ce type de vaisselle et sera plus efficace en cas de contamination importante. Cette seconde procédure offre l'avantage d'être plus rapide.
 - ① Réaliser un programme de minéralisation similaire à celui utilisé pour les échantillons, mais n'introduire dans les récipients que de l'acide nitrique.
 - ② Rincer trois fois à l'eau déminéralisée.

4.1.3 Minéralisation micro-ondes

Le mélange acide préconisé est un mélange acide nitrique / eau oxygénée. Les proportions ne sont pas fixées de façon stricte. Les proportions utilisées durant les tests de préparation de ce projet ont été 4 volumes d'acide nitrique pour un volume d'eau oxygénée. Le volume total de mélange dépend du minéralisateur utilisé.

La mise en solution doit être réalisée à l'aide d'un minéralisateur micro-onde en milieu fermé en respectant le programme de température suivant :

Tableau 1 : Programme de température pour le minéralisateur

	<i>Température initiale (°C)</i>	<i>Température finale (°C)</i>	<i>Durée (mn)</i>
<i>Etape 1</i>	20	180	20
<i>Etape 2</i>	180	220	20

Ce programme de température est indicatif. En fonction du type de minéralisateur utilisé, il est possible de le modifier.

Le minéralisât doit être transféré dans une fiole jaugée de 50 mL, par exemple, puis complété avec de l'eau déminéralisée.

Pour la mise en solution, il est possible d'utiliser une autre technique de chauffage que le micro-onde, d'autres acides que le mélange préconisé ou encore un autre programme de température. Une exigence est associée à ces modifications : montrer l'efficacité de la méthode en obtenant sur un matériau de référence l'efficacité d'extraction définie en 4.4

4.2 Analyse

Les analyses sont réalisées par Spectrométrie de Masse Induite par Couplage Plasma (ICP-MS) ou par Spectrométrie d'Absorption Atomique Four (GFAAS).

4.3 QA/QC

Afin de contrôler la qualité de la phase de préparation et des analyses au cours du temps, il est préconisé d'analyser :

- Une solution de contrôle de l'étalonnage au minimum tous les 10 échantillons.
- Une solution de QC préparée indépendamment des solutions étalons.
- Un échantillon du matériau de référence au moins tous les six mois.
- Au minimum un filtre vierge associé à chaque lot d'analyse.
- Au minimum un blanc réactif associé à chaque lot d'analyse.

Les critères de qualité retenus sont :

- En ICP-MS, un coefficient de détermination supérieur à 0,999 et une dérive inférieure à 5 %.
- En GFAAS, un coefficient de détermination supérieur à 0,995 et une dérive inférieure à 10 %.

4.4 Critères de performance

Deux critères sont applicables pour juger des performances de la préparation et de l'analyse des échantillons :

- Les limites de détection (LD). Elles sont calculées à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges suivant la formule :

$$LD = 3 \sigma_{\text{vierges}}$$

σ_{vierges} est l'écart-type calculé à partir des concentrations des dix filtres vierges. Les limites de détection sont jugées acceptables si elles sont inférieures ou égales au dixième de la valeur cible. Le tableau 2 résume les limites maximales admissibles exprimées en ng/m^3 .

Tableau 2 : Valeurs maximales des limites de détection acceptables

	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
Valeur cible (ng/m^3)	6	5	20	500
LD (ng/m^3)	<0,6	<0,5	<2	<50

Ces limites sont exprimées en fonction du volume d'air prélevé. Elles dépendent, par conséquent, de la durée du prélèvement.

- Le recouvrement sur le MCR NIST 1648. Ce matériau a été utilisé lors des tests de validation des travaux européens de normalisation. Des fourchettes ont été fixées afin de définir les résultats acceptables. Elles sont résumées dans le tableau 3 sous forme de recouvrement (concentration exprimée en pourcentage par rapport à la valeur théorique). Pour répondre à ces critères, il faut que la moyenne des recouvrements résultant de l'analyse de 10 portions de 10 mg de MCR soit dans la fourchette indiquée dans le tableau.

Tableau 3 : Fourchette de recouvrement pour un test sur NIST 1648

	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
Incertitude du certificat (%)	93-107	91-109	96-104	99-101
Fourchette de recouvrements tolérés (%)	85-115	90-110	85-115	95-105

Ce document a été réalisé par Antoine Robache ( Ecole des Mines de Douai - Tel : 03 27 71 26 24 - email : robache@ensm-douai.fr) dans le but de fournir aux réseaux de surveillance de la qualité de l'air des critères pour le choix d'un laboratoire d'analyse

ANNEXE 5 :

NOTE EXPLICATIVE SUR LA DIFFICULTE

D'ANALYSE DE NI DANS LES PARTICULES

ATMOSPHERIQUES



Note explicative sur la difficulté d'analyse de Ni dans les particules atmosphériques

Note rédigée par Antoine Robache (Tel : 03 27 71 26 24 - email : robache@ensm-douai.fr)

Des quatre métaux dont la surveillance dans l'air est réglementée par la quatrième directive fille, le nickel est celui qui possède le rapport le plus faible entre les quantités présentes dans les particules atmosphériques et les quantités présentes dans notre environnement quotidien. La présence du nickel dans l'environnement quotidien (y compris au laboratoire) implique qu'il est difficile d'éviter la contamination des échantillons de particules atmosphériques lors de leur préparation et de leur analyse. Il est par conséquent difficile de réaliser une analyse fiable de ce métal, à tel point que certaines AASQA se posent ou se sont posé la question de l'arrêt de sa surveillance.

L'expérience que nous avons acquis à l'Ecole des Mines de Douai nous pousse à penser que l'analyse de Ni dans les particules atmosphériques à des concentrations telles que celles rencontrées dans l'air ambiant est réalisable à condition de prendre quelques précautions. Vous trouverez ci-dessous la liste des précautions à respecter en fonction des sources possibles de contamination :

- **Le média filtrant.** Tous les filtres utilisés pour le prélèvement induisent une contamination en Ni lors de son analyse. La teneur de la contamination induite par le filtre dépend de son type. Certains filtres induisent des concentrations très faibles. C'est le cas des filtres en Téflon ou des filtres en PVC. D'autres filtres induisent des teneurs plus élevée, mais modérées. C'est le cas des filtres en nitrate de cellulose ou en fibre de quartz. Le type de filtre à utiliser dépend de la durée du prélèvement. Pour un prélèvement de type journalier, il est préférable d'utiliser un type de filtres induisant des teneurs faibles, tel que le Téflon. Pour un prélèvement hebdomadaire, un filtre en fibre de quartz sera plus adapté : il colmatera moins vite et la quantité de Ni qu'il induira en contamination sera peu handicapante, par rapport à la quantité de Ni collectée avec les particules.

Les teneurs en contaminant varient selon le type de filtre, selon sa marque, mais aussi selon son lot de fabrication. C'est pourquoi à chaque nouveau lot de filtres utilisé, il est indispensable d'analyser dix filtres vierges qui permettrons de déterminer une teneur moyenne et un écart type. La limite de détection de votre méthode d'analyse peut alors être estimée en multipliant l'écart type par un facteur trois. Cette

limite de détection est la limite à partir de laquelle vous détectez le métal recherché. L'incertitude sur l'estimation de sa concentration est de 100 %. Si vous désirez le surveiller de façon fiable, il est préférable que sa concentration dans l'air ambiant soit supérieure à votre limite de quantification (écart type multiplié par un facteur 10).

Si nous prenons l'exemple de filtres en fibre de quartz, la limite de détection observée est généralement de l'ordre de 40 ng/filtre, soit une limite de quantification de l'ordre de 130 ng/filtre. Ces valeurs ramenées, respectivement, à un volume prélevé de 24 m³ (prélèvement journalier) et de 168 m³ (prélèvement hebdomadaire) donnent des valeurs de limite de quantification de 5,4 et 0,8 ng/m³. Comme les concentrations en Ni généralement observées dans l'air ambiant sur un site non industriel sont de l'ordre de 1 ou 2 ng/m³, nous pouvons conclure que les filtres en fibre de quartz sont adaptés pour les prélèvements hebdomadaires, mais pas pour les prélèvements journaliers.

Nous invitons chaque AASQA à réaliser périodiquement ce type de test qui permet d'estimer la qualité des mesures et d'en fixer les limites.

- **Le préleveur.** Les préleveurs contiennent souvent des parties métalliques (têtes de prélèvement, portes échantillons) qui peuvent amener à se poser la question d'une contamination des échantillons par le préleveur lui-même.

Notre expérience la plus importante porte sur le préleveur Partisol Plus 2025 (R&P) qui possède de façon remarquable une grille en acier inox au niveau du porte-filtre. Les expériences que nous avons réalisées sur ce dernier n'ont pas permis de mettre en évidence de contamination. Les contaminations mesurées sur les blancs terrains (filtres vierges qui ont suivi le même processus qu'un filtre prélevé mais sans que l'on aspire d'air à travers) sont comparables à celles des filtres vierges directement issus de la boîte du fournisseur de filtres. Les préleveurs placés en parallèle donnent des résultats comparables, alors qu'un phénomène de contamination par le système de prélèvement devrait induire une dispersion des résultats dû au caractère aléatoire de ce type de phénomène.

- **La mise en solution.** C'est à notre avis la plus grande source de contamination. Il est possible de réduire la contamination au moment de la préparation des échantillons :

- en nettoyant la vaisselle de façon soigneuse par trempage dans de l'eau acidifiée et/ou en utilisant de la vaisselle jetable de type tubes à centrifuger en plastique,
- en travaillant en salle blanche et/ou en utilisant des récipients fermés lors de l'attaque acide.

L'utilisation de récipients fermés associés à un minéralisateur micro-ondes est délicate et peut être source de contaminations. Le conseil de nettoyage des constructeurs des instruments est de réaliser un cycle en introduisant dans les récipients uniquement les acides utilisés pour l'attaque. Cette procédure peut se révéler insuffisante. Il peut être nécessaire de la remplacer ou de la compléter par un trempage de l'intégralité de la vaisselle (corps de bombe et couvercle) dans un bain d'eau acidifiée. Le trempage permet de nettoyer l'ensemble de la bombe, y compris l'espace de compression entre le corps et le couvercle qui n'est pas nettoyé de façon systématique lors d'un cycle de fonctionnement.

En cas de doute sur la procédure, il est conseillé de réaliser une série de blancs en utilisant lors de la procédure de préparation uniquement les réactifs utilisés. En cas

de manipulation correcte, les analyses ne montrent pas de teneurs plus élevées que celles induites par les réactifs directement issus des bouteilles et dilués dans les proportions présentes dans les échantillons. Les teneurs devront être, en tout cas pour le nickel, très inférieures à celles observées pour les filtres vierges.

- **L'analyse.** Les analyses par ICP-MS et par absorption atomique four peuvent être sources de contamination.

En ICP-MS, il ne semble pas que les cônes en nickel, utilisés pour le couplage entre l'ICP et le spectromètre de masse, aient une influence sur la qualité des résultats. Le signal résultant en nickel est négligeable. Par contre, il faut porter une attention particulière à la ligne de prélèvement (aiguille de prélèvement, tubes et tuyau de pompe péristaltique) qui, selon son état et selon les acides utilisés, peut être une source de contamination. Il faut utiliser des tubulures adaptées aux acides analysés et les remplacer en cas de doute.

En absorption atomique four, suivant le type d'instrument et son état, certaines pièces peuvent être la cause d'une augmentation du bruit de fond et/ou de contaminations ponctuelles.

**ANNEXE 6 : RAPPORT DE LA COMPARAISON
INTER-LABORATOIRES**



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

A. Robache, B. Malet, J-C Galloo
Ecole des Mines de Douai
Département Chimie et Environnement
941, rue Charles Bourseul
B.P. 838
59500 Douai Cedex

Octobre 2004

Table des matières

1. Introduction	3
2. Préparation des échantillons.....	3
2.1 Principe de préparation des échantillons	3
2.2 Description du système de prélèvement	4
2.3 Validation de la méthode de prélèvement.....	5
2.3.1. Prélèvements sur membranes en nitrate de cellulose	5
2.3.1.1. <i>Recherche de valeurs aberrantes</i>	5
2.3.1.2. <i>Homogénéité des groupes de prélèvement</i>	5
2.3.1.3. <i>Homogénéité des échantillons</i>	8
2.3.2. Prélèvements sur filtres en fibre de quartz	8
2.3.2.1. <i>Recherche de valeurs aberrantes</i>	8
2.3.2.2. <i>Homogénéité des groupes de prélèvement</i>	8
2.3.2.3. <i>Homogénéité des échantillons</i>	11
2.3.3. Conclusion.....	11
2.4 Echantillons de l'exercice de comparaison	12
3. Laboratoires participants	13
3.1 Atmo Picardie	13
3.2 Carso LSEHL	13
3.3 IANESCO Chimie.....	14
3.4 Institut Pasteur de Lille.....	14
3.5 Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris.....	14
3.6 Laboratoire de Rouen	14
3.7 Laboratoire Wessling.....	15
3.8 MicroPolluants Technologie	15
3.9 ORA.....	15
3.10 Ecole des Mines de Douai	15
4. Résultats de la comparaison	16
4.1 Traitement des résultats.....	16
4.2 Présentation des résultats	16
4.2.1. Analyse des filtres vierges.....	16
4.2.2. Analyses des filtres chargés	18
5. Conclusion	21
ANNEXE 1 : Résultats bruts	23
ANNEXE 2 : Z-score calculé hors contraintes réglementaires	27

1 INTRODUCTION

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

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

	As	Cd	Ni	Pb
Valeur cible (ng/m³)	6	5	20	500

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

En France, les mesures de métaux sont réalisées par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Généralement, les AASQA réalisent les prélèvements et sous-traitent la préparation des échantillons et leur analyse à des laboratoires. Actuellement, plus d'une dizaine de laboratoires travaillent avec les AASQA. Devant le nombre de ces laboratoires et afin de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats produits, un exercice de comparaison inter-laboratoires a été réalisé dans le courant de l'année 2004. Ce rapport décrit cette opération en abordant les points suivants :

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

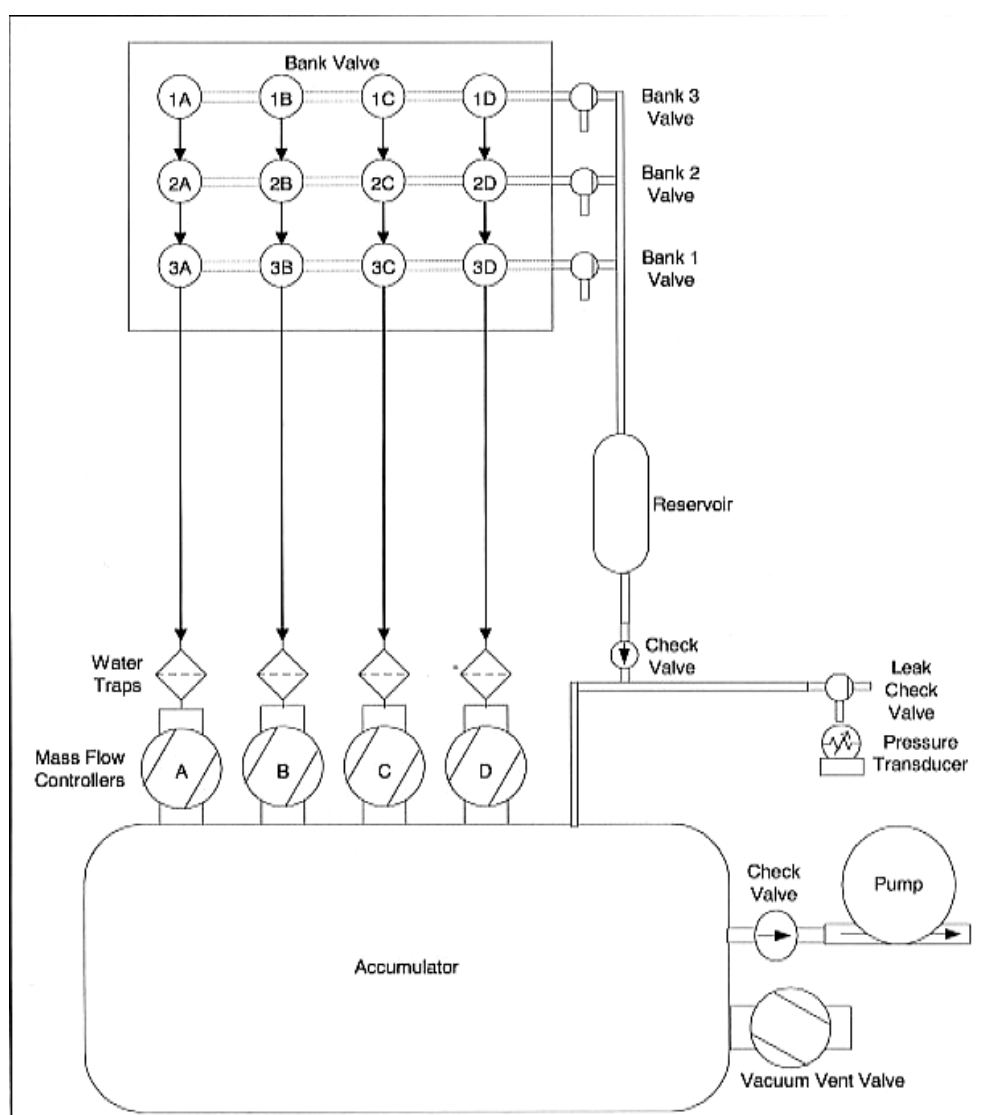
2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

2.1 Principe de préparation des échantillons

La fraction PM10 des particules atmosphériques est prélevée en "semi-parallèle" sur douze filtres. Le préleveur utilisé possède douze voies de prélèvement, mais ne permet de prélever que sur quatre voies de façon simultanée. La stratégie adoptée a été de former trois groupes de prélèvement, chacun constitué de quatre voies, et de prélever de façon séquentielle pendant trois minutes avec chaque groupe. Cette opération a été répétée jusqu'à l'accumulation d'une quantité de particules suffisante pour l'analyse. Afin de vérifier l'homogénéité des échantillons prélevés, huit séries de prélèvement ont été analysées intégralement à l'Ecole des Mines. Lors de l'exercice de comparaison inter-laboratoires, un filtre de chacun des trois groupes de prélèvement a été conservé et analysé à l'Ecole des Mines de manière à établir une traçabilité de l'homogénéité des filtres.

2.2 Description du système de prélèvement

Le préleveur est un système fabriqué par Rupprecht et Patashnick (modèle Speciation 2300). Le graphique 1 présente son schéma fluide. Il possède douze canaux de prélèvement (numérotés de 1A à 3D). Sur chaque canal, il est possible d'adapter une cartouche comprenant un porte-filtre et un impacteur de diamètre de coupure égal à 10 μm et fonctionnant à un débit nominal de 10 L/mn. Les douze canaux sont reliés à un bloc contenant des électrovannes (Bank Valve). Ce bloc sert de répartiteur de débit : c'est grâce à lui que l'on sélectionne les canaux qui fonctionnent. La régulation du débit est réalisée grâce à quatre régulateurs de débit massique (Mass Flow Controllers). Les régulateurs de débit massique sont reliés à une pompe par l'intermédiaire d'un accumulateur. Comme le préleveur ne possède que quatre régulateurs de débit massique, le nombre de canaux prélevant en parallèle est limité à quatre.



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

Les douze canaux sont répartis en groupes. Un groupe désigne un ensemble de canaux prélevant en parallèle. Il est possible de définir trois groupes de quatre canaux ou quatre groupes de trois canaux ou six groupes de deux canaux ou

douze groupes d'un canal. Les canaux d'un groupe fonctionnent en même temps ; par contre, les groupes prélèvent de façon séquentielle.

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

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

2.3 Validation de la méthode de prélèvement

Ce paragraphe est un rappel des travaux réalisés en 2003 pour la validation de la méthode de prélèvement.

Afin de contrôler l'homogénéité des filtres entre les différents groupes, mais aussi au sein d'un même groupe, nous avons prélevé des séries de douze filtres que nous avons analysés par ICP-MS après une mise en solution par minéralisateur micro-ondes (milieu fermé) à l'aide d'un mélange acide nitrique / eau oxygénée. Les résultats présentés sont issus de prélèvements réalisés sur deux médias différents : des membranes en nitrate de cellulose et des filtres en fibre de quartz. Deux points particuliers ont été étudiés :

- nous avons vérifié que le prélèvement "semi-séquentiel" n'engendrait pas d'inhomogénéité entre les échantillons des différents groupes de prélèvement,
- une répétabilité a été calculée pour chaque série de prélèvement. Elle englobe à la fois l'inhomogénéité des échantillons et les incertitudes d'analyse. Par conséquent, elle maximise l'incertitude sur l'inhomogénéité des échantillons.

2.3.1 Prélèvements sur membranes en nitrate de cellulose

Quatre séries d'échantillons ont été prélevés sur filtres en nitrate de cellulose (Sartorius – taille de pores 0,8 μm). Les durées de prélèvements ont varié de 92 à 255 h, ce qui correspond à des volumes d'air de 18,5 à 51m³ par filtre.

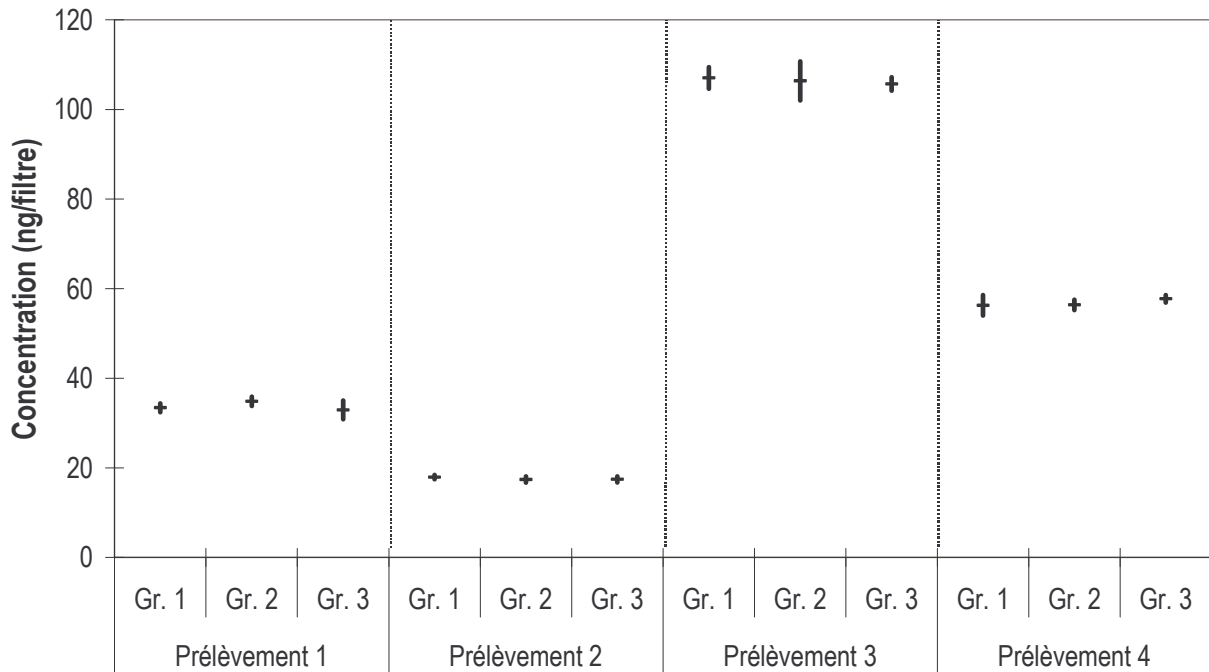
2.3.1.1 Recherche de valeurs aberrantes

Nous avons appliqué un test de Grubbs afin de déceler les éventuelles valeurs aberrantes. Un risque $\alpha = 5\%$ a été considéré. Le test a été appliqué aux sous-ensembles formés par les concentrations mesurées sur les douze filtres de chaque prélèvement. Aucun individu aberrant n'a été mis en évidence.

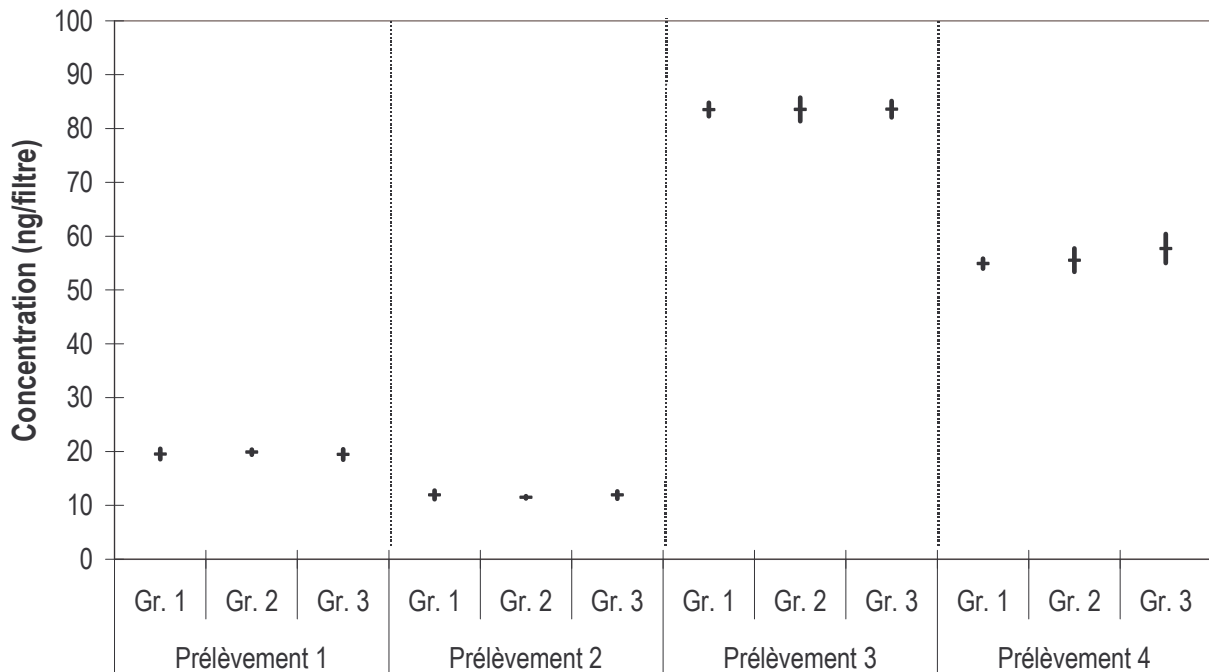
2.3.1.2 Homogénéité des groupes de prélèvement

Pour chaque prélèvement, nous avons calculé les concentrations moyennes et la répétabilité associée à chaque groupe. La répétabilité a été estimée en calculant l'écart type, puis en élargissant avec un coefficient de Student bilatéral avec un risque $\alpha = 5\%$. Les graphiques 2 à 5 représentent les moyennes obtenues (traits horizontaux) ainsi que les répétabilités (moustaches). Pour chaque prélèvement, nous avons étudié le recouvrement des domaines de répétabilité des moyennes

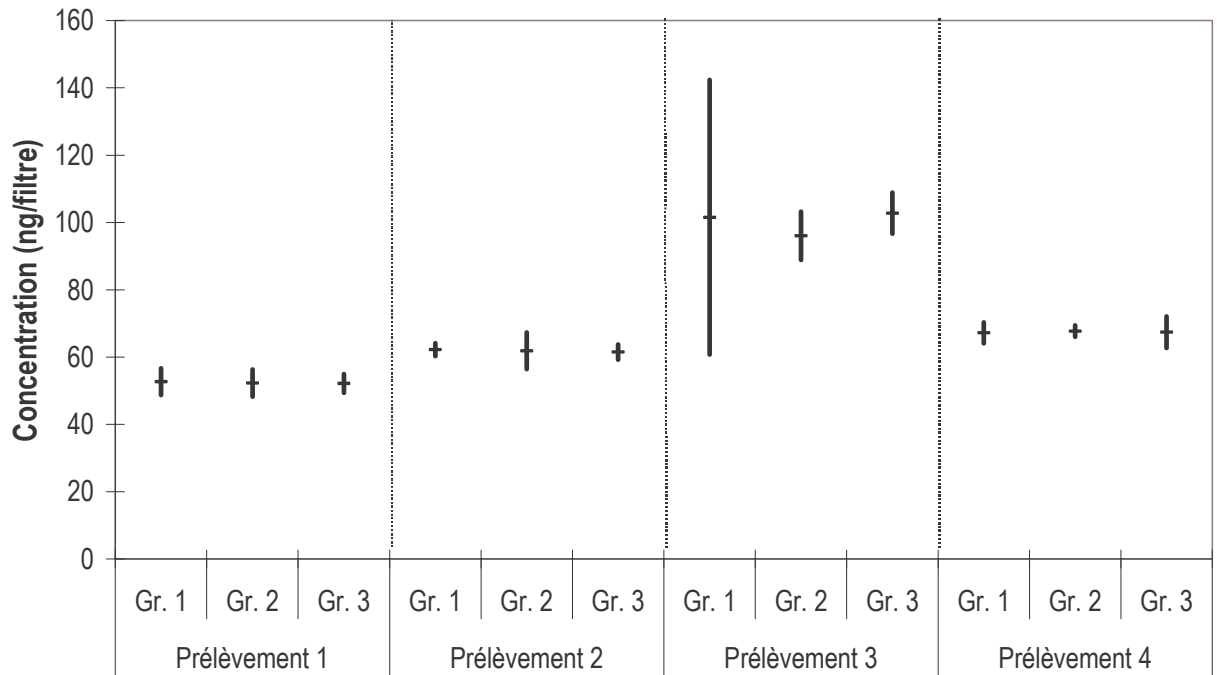
des trois groupes. Dans tous les cas, ces domaines se recouvrent. Cela signifie que nous n'avons pas observé de différence statistiquement représentative entre les différents groupes. Le prélèvement séquentiel ne semble donc pas nuire à l'homogénéité des échantillons.



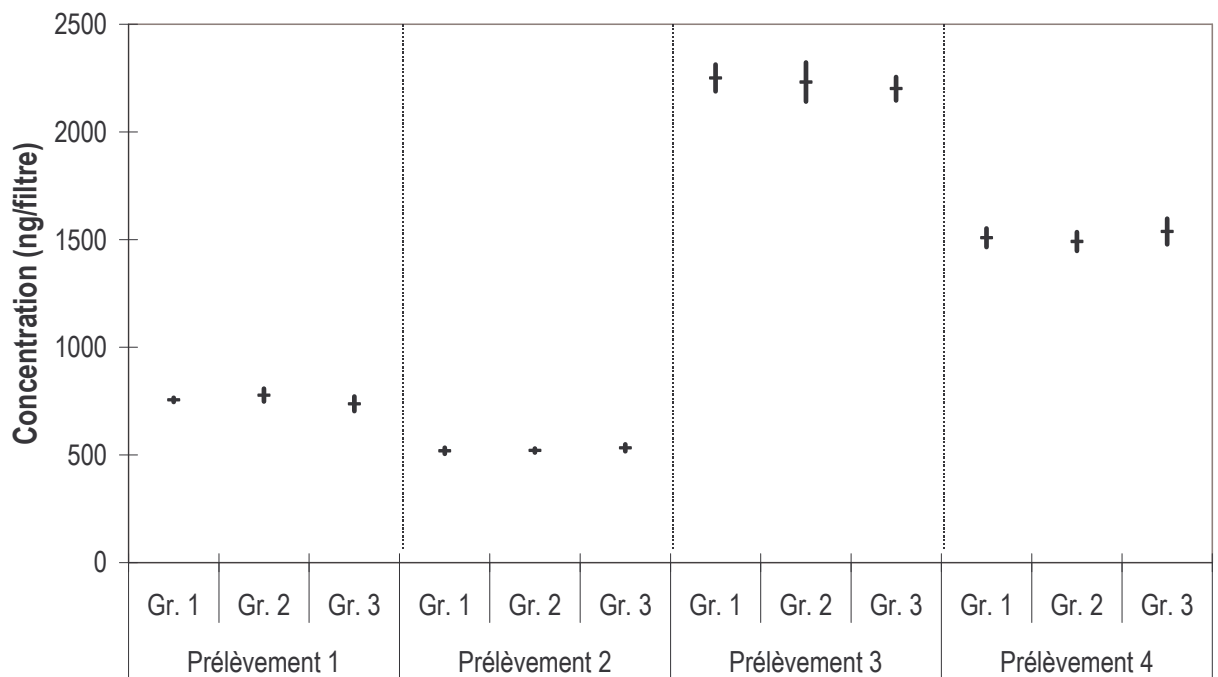
Graphique 2 : Moyennes et répétabilité par groupes de prélèvement des concentrations en As (filtres en nitrate de cellulose)



Graphique 3 : Moyennes et répétabilité par groupes de prélèvement des concentrations en Cd (filtres en nitrate de cellulose)



Graphique 4 : Moyennes et répétabilité par groupes de prélèvement des concentrations en Ni (filtres en nitrate de cellulose)



Graphique 5 : Moyennes et répétabilité par groupes de prélèvement des concentrations en Pb (filtres en nitrate de cellulose)

2.3.1.3 Homogénéité des échantillons

Dans une dernière étape, nous avons calculé la répétabilité de la mesure pour chaque prélèvement. Elle a été calculée en utilisant l'écart type des mesures réalisées sur les douze filtres, que nous avons élargi avec un coefficient de Student bilatéral avec un risque $\alpha = 5\%$. Ces résultats sont consignés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Répétabilité sur filtres en nitrate de cellulose (exprimée en %)

	Prél. 1	Prél. 2	Prél. 3	Prél. 4
As	7.8	5.4	3.7	4.4
Cd	5.8	8.4	2.5	6.7
Pb	6.6	4.2	4.5	5.0
Ni	8.8	7.7	21.1	6.4

Ces répétabilités intègrent à la fois les incertitudes liées au prélèvement, à la préparation des échantillons et à l'analyse. Pour les éléments As, Cd et Pb, elles sont inférieures ou égales à 8 %. Pour Ni, les incertitudes sont supérieures à celles des autres éléments particulièrement pour le prélèvement 3. Cela tient probablement au fait que des quantités assez importantes de ce métal sont présentes dans les filtres vierges. La quantité de Ni contenue dans les filtres vierges représente 40 à 60 % de celle collectée dans les échantillons.

Cette opération de contrôle d'homogénéité des échantillons prélevés nous permet, d'estimer un ordre de grandeur de l'incertitude liée à la non-homogénéité des filtres (inférieure à 8%).

2.3.2 Prélèvements sur filtres en fibre de quartz

Quatre prélèvements ont été réalisés sur filtres en fibre de quartz (modèle QMA, marque Whatman). Les durées de prélèvements ont varié de 16 à 48 h, ce qui correspond à des volumes d'air de 9,7 à 29 m³ par filtre.

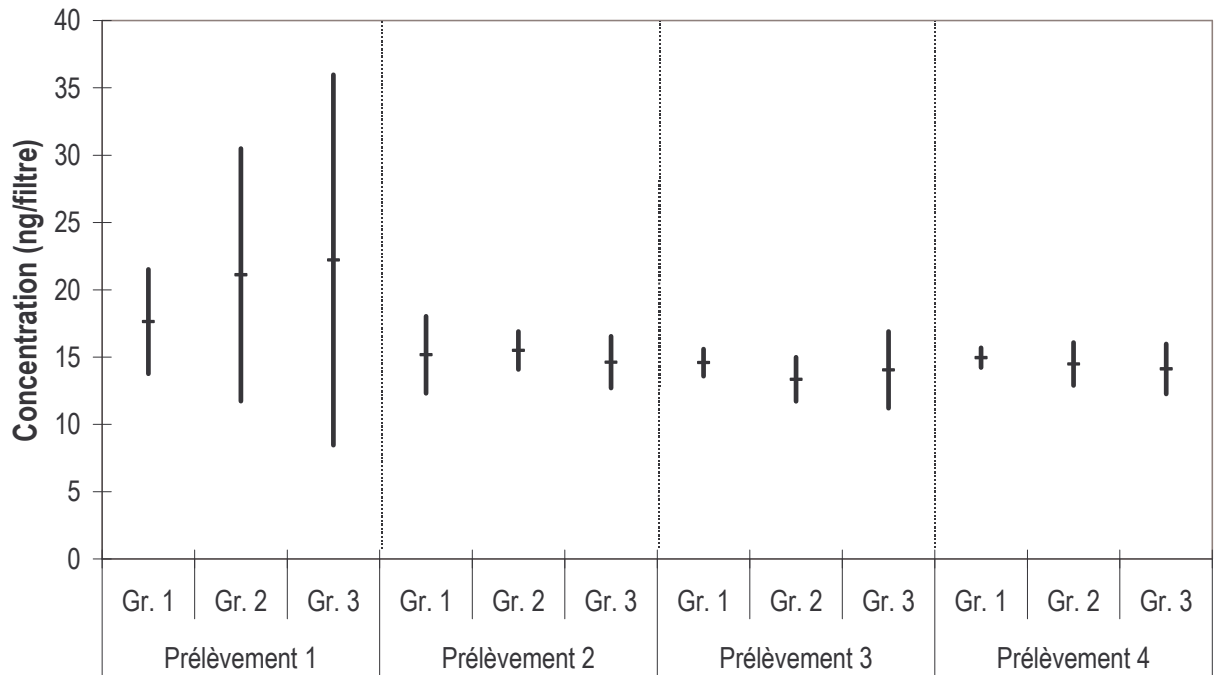
Les traitements réalisés ont été les mêmes que pour les membranes en nitrate de cellulose.

2.3.2.1 Recherche de valeurs aberrantes

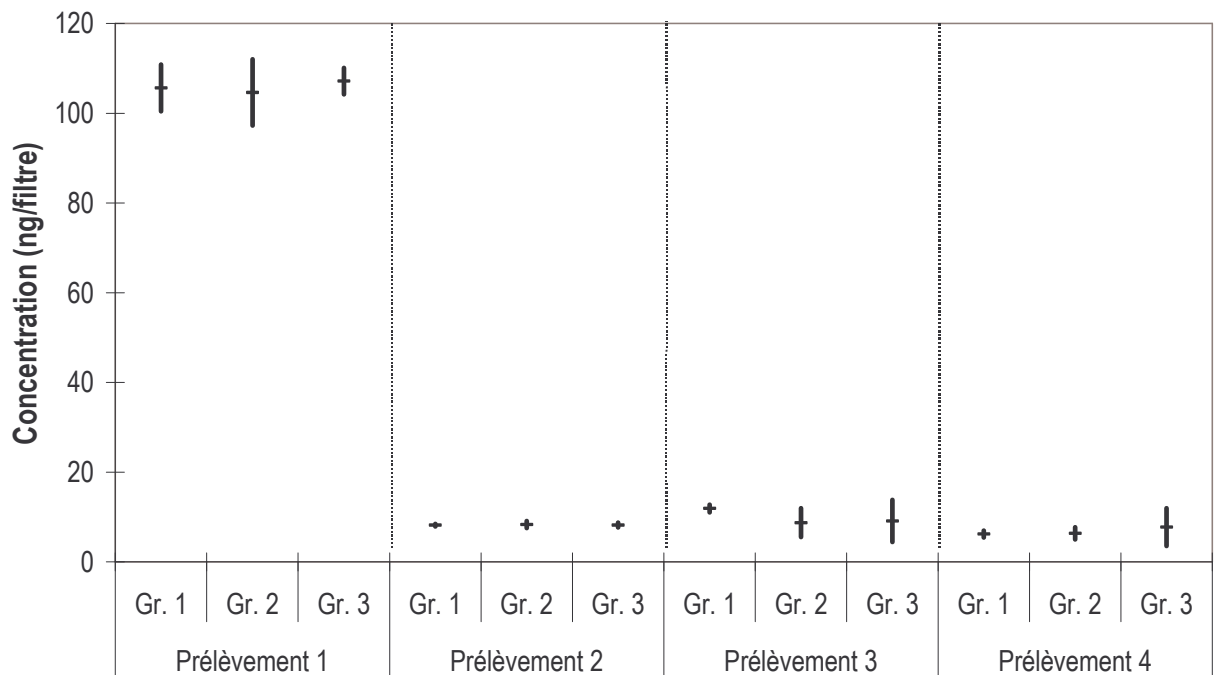
Aucun individu aberrant n'a été mis en évidence par le test de Grubbs.

2.3.2.2 Homogénéité des groupes de prélèvement

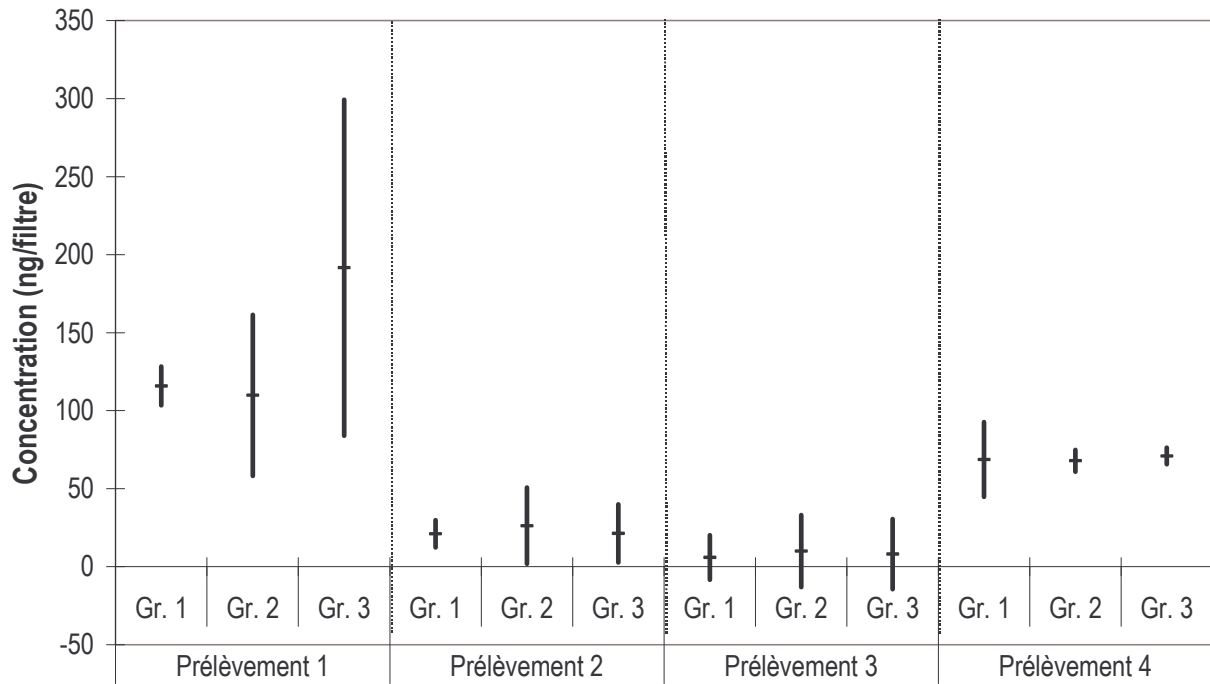
Aucune différence significative n'a été repérée entre les moyennes des différents groupes sauf pour le plomb dans le cadre du premier prélèvement. Les mesures en plomb réalisées sur le groupe 3 du premier prélèvement révèlent une incertitude très faible qui recouvre celle du premier groupe, mais pas celle du deuxième.



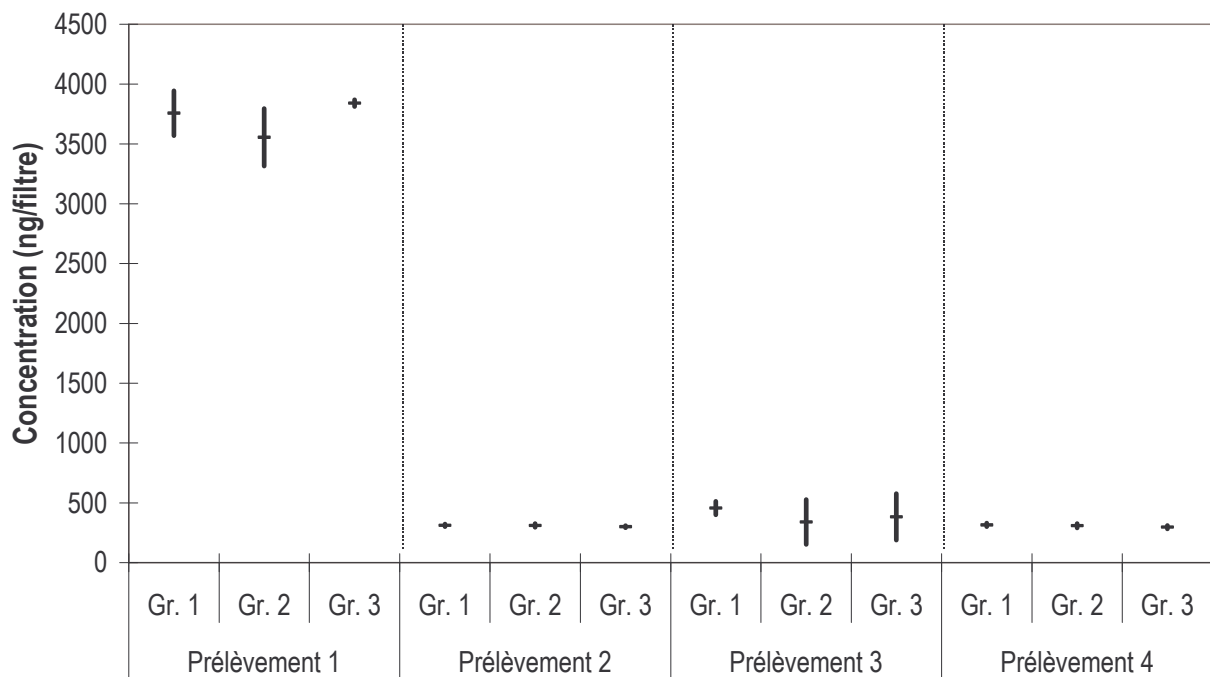
Graphique 6 : Moyennes et incertitudes par groupes de prélèvement des concentrations en As (filtres en fibre de quartz)



Graphique 7 : Moyennes et incertitudes par groupes de prélèvement des concentrations en Cd (filtres en fibre de quartz)



Graphique 8 : Moyennes et incertitudes par groupes de prélèvement des concentrations en Ni (filtres en fibre de quartz)



Graphique 9 : Moyennes et incertitudes par groupes de prélèvement des concentrations en Pb (filtres en fibre de quartz)

2.3.2.3 Homogénéité des échantillons

La répétabilité des mesures réalisées sur chaque prélèvement est résumée dans le tableau 3.

Tableau 3 : Répétabilité sur filtres en fibre de quartz (exprimée en %)

	Prél. 1	Prél. 2	Prél. 3	Prél. 4
As	64.6	15.2	19.6	13.8
Cd	6.9	9.7	53.1	53.5
Pb	9.5	5.8	58.0	8.6
Ni	87.6	108.3	307.3	26.9

Les répétabilités relatives estimées avec les filtres en fibre de quartz sont plus élevées que celles estimées avec les filtres en nitrate de cellulose. Ces valeurs sont toutefois à relativiser en prenant en considération les très faibles quantités de métaux présentes dans les échantillons.

2.3.3 Conclusion

Afin de les rendre plus comparables, les répétabilités associées aux filtres en nitrate de cellulose et aux filtres en fibre de quartz ont été transformées en valeur absolue (ng/filtre), puis moyennées. Elles sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Comparaison de la répétabilité moyenne sur filtres en nitrate de cellulose et en fibre de quartz (ng/filtre)

	Filtres en fibre de quartz	Filtres en nitrate de cellulose
As	5.0	2.5
Cd	4.2	2.0
Pb	156.3	62.2
Ni	47.6	8.7

La répétabilité sur les filtres en fibre de quartz reste plus élevée que celle sur les filtres en nitrate de cellulose. Une explication de ce phénomène est l'influence de la quantité et de l'homogénéité des traces métalliques présentes dans les filtres vierges.

Bien que l'homogénéité des métaux mesurés sur filtres en fibre de quartz soit moins bonne que sur filtres en nitrate de cellulose, elle reste acceptable par rapport aux objectifs de qualité fixés par les directives européennes. Les écarts dus à la répétabilité sur les mesures réalisées sur filtres en fibre de quartz restent inférieurs, pour le nickel, à 10 %, pour les autres éléments, à 5 % de la quantité de métaux qui serait collectée dans 24 m³ (volume d'air prélevé en 24 h avec un préleveur LVS) d'un air dont les concentrations métalliques seraient égales aux valeurs limites et aux valeurs cibles des directives

Nous avons sélectionné les filtres en fibre de quartz pour réaliser les échantillons de l'exercice de comparaison. Ce support est le plus employé par les AASQA, car il est le seul à permettre un prélèvement sur une semaine sans colmatage.

2.4 Echantillons de l'exercice de comparaison

Trois prélèvements ont été réalisés pour fournir les échantillons de l'exercice de comparaison. Chaque laboratoire a reçu trois filtres chargés de particules et trois filtres vierges.

La durée de prélèvement pour chaque série a varié entre 14 et 25 jours, ce qui correspond à un volume d'air prélevé variant de 67 à 120 m³ par filtre. Les teneurs en métaux sont représentatives de celles d'un site urbain de fond

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

Les filtres analysés à l'Ecole des Mines ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé à l'aide d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Les résultats obtenus sont exprimés dans les tableaux 5 à 8. Chaque tableau présente les concentrations en un élément. Chaque ligne correspond à un prélèvement. Les résultats présentés sont exprimés après soustraction des concentrations obtenues lors de l'analyse d'un filtre vierge. Les trois premières colonnes présentent les résultats d'analyses en ng/filtre. Les colonnes suivantes montrent quelques statistiques : la moyenne, le coefficient de variation et la répétabilité. Comme pour les tests préliminaires d'homogénéité, la répétabilité a été calculée en utilisant l'écart type des concentrations élargi à l'aide du coefficient de Student bilatéral avec un risque $\alpha = 5\%$.

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

	Concentration ambiante (ng/m ³)	1A (ng/filtre)	2A (ng/filtre)	3A (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de variation (%)	Répétabilité (ng/filtre)
<i>Prélèv. 1</i>	0,38	46	44	48	46	4	8,5
<i>Prélèv. 2</i>	0,43	43	44	42	43	2	4,3
<i>Prélèv. 3</i>	0,89	59	60	60	60	1	2,2

Tableau 6 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Cd

	Concentration ambiante (ng/m ³)	1A (ng/filtre)	2A (ng/filtre)	3A (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de Variation (%)	Répétabilité (ng/filtre)
<i>Prélèv. 1</i>	0,20	22	22	28	24	14	14,6
<i>Prélèv. 2</i>	0,19	19	19	20	19	3	2,4
<i>Prélèv. 3</i>	0,43	29	28	30	29	4	4,7

Tableau 7 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Ni

	Concentration ambiante (ng/m ³)	1A (ng/filtre)	2A (ng/filtre)	3A (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de Variation (%)	Répétabilité (ng/filtre)
<i>Prélèv. 1</i>	1,64	208	183	199	197	6	54
<i>Prélèv. 2</i>	1,18	130	106	121	119	10	54
<i>Prélèv. 3</i>	3,85	262	263	248	258	3	36

Tableau 8 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Pb

	Concentration ambiante (ng/m ³)	1A (ng/filtre)	2A (ng/filtre)	3A (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de Variation (%)	Répétabilité (ng/filtre)
<i>Prélèv. 1</i>	7,9	979	918	905	934	4	170
<i>Prélèv. 2</i>	17,3	1654	1807	1785	1749	5	356
<i>Prélèv. 3</i>	19,9	1338	1331	1333	1334	0,3	16

Les résultats obtenus en terme d'homogénéité sont satisfaisants :

- les écarts de concentrations entre les différents groupes restent faibles,
- la répétabilité obtenue est similaire à celle observée lors des tests préliminaires.

3 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Dix laboratoires (y compris l'Ecole des Mines de Douai) ont participé à l'exercice de comparaison. Ce chapitre donne un bref aperçu des techniques et méthodes qu'ils utilisent.

3.1 Atmo Picardie

Type de chauffage : Plaque chauffante milieu fermé

Mélange acide : eau régale

Technique d'analyse : Absorption atomique four

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	-	ND *	ND *	ND *

ND * : Non Déterminée

3.2 Carso LSEHL

Associé aux AASQA : associations impliquées dans le réseau MERA, Air Languedoc Roussillon

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, acide fluorhydrique

Technique d'analyse : ICP-MS

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	10	10	30	20

3.3 IANESCO Chimie

Associé aux AASQA : Air Pays de la Loire, Atmo Auvergne, Atmo Poitou Charentes

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique

Technique d'analyse : Absorption atomique four

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	14	1	40	52

3.4 Institut Pasteur de Lille

Associé aux AASQA : AREMA LM, Aremasse

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique

Technique d'analyse : ICP-MS, sauf Pb par ICP-AES

Limites de quantification :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	100	10	100	100

3.5 Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris

Associé aux AASQA : Airparif

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, peroxyde d'hydrogène (4:1)

Technique d'analyse : Absorption atomique four

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	8	4	38	50

3.6 Laboratoire de Rouen

Associé aux AASQA : Air Normand, ATMOSF'air

Type de chauffage : Blocs chauffants milieu ouvert

Mélange acide de la mise en solution : Eau régale

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

Technique d'analyse : Absorption Atomique Four et Fluorescence Atomique avec génération d'Hydrures pour As

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	8	2	9	5

3.7 Laboratoire Wessling

Associé aux AASQA : AIRFOBEP, Air Languedoc Roussillon, AIRMARAIX

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, acide fluorhydrique

Technique d'analyse : ICP-MS

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	30	2	3	60

3.8 MicroPolluants Technologie

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

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée

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

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	5	6	52	20

3.9 ORA

Type de chauffage : Non communiqué

Mélange acide : Non Communiqué

Technique d'analyse : Non Communiqué

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	-	-	-	320

3.10 Ecole des Mines de Douai

Type de chauffage : Micro-ondes, milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, acide fluorhydrique

Technique d'analyse : ICP-MS

Limites de détection :

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)	2	1	30	20

Dans la suite de ce rapport, les résultats sont présentés de façon anonyme et les différents laboratoires sont désignés par un numéro qui a été attribué de façon aléatoire. Par série, un des filtres analysé par l'Ecole des Mines a été choisi de manière aléatoire et inclus dans l'exploitation au même titre que les résultats des autres laboratoires. Seuls neuf laboratoires sont inclus dans l'exploitation des résultats. L'ORA a subi une panne de son instrument d'analyse et n'a pas rendu ses résultats à la date de rédaction de ce rapport.

4 RESULTATS DE LA COMPARAISON

4.1 Traitement des résultats

Nous avons choisi de présenter les résultats sous forme d'un Z-score. Le principe de ce test est basé sur l'hypothèse que les résultats fournis par l'ensemble des laboratoires suivent une loi normale. Les résultats de chaque laboratoire sont transformés suivant la formule ci-dessous :

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

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

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

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

4.2 Présentation des résultats

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

4.2.1 Analyse des filtres vierges

Les tableaux 9 à 12 présentent les résultats de concentrations métalliques détectées par chaque laboratoire dans les filtres vierges.

Tableau 9 : Concentrations en As dans les filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
Blanc1	< 500	-	< 10	2	-	< 100	< 10	< 200	4
Blanc2	< 500	-	< 10	0.2	-	< 100	< 10	< 200	4
Blanc3	< 500	-	< 10	< 0.2	-	< 100	< 10	< 200	2

Tableau 10 : Concentrations en Cd dans les filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
Blanc1	< 5	-	< 2	< 0.2	0	< 100	< 10	< 20	7
Blanc2	< 5	-	< 2	< 0.2	21	< 100	< 10	< 20	10
Blanc3	< 5	-	< 2	< 0.2	0.25	< 100	< 10	< 20	5

Tableau 11 : Concentrations en Ni dans les filtres vierges(ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
Blanc1	102	-	70	47.6	80	180	56	< 200	221
Blanc2	88	-	30	19.6	70	150	12	< 200	299
Blanc3	120	-	30	22.4	70	130	20	< 200	229

Tableau 12 : Concentrations en Pb dans les filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
Blanc1	< 200	-	< 50	4.2	10	< 100	< 10	< 200	105
Blanc2	< 200	-	< 50	4.6	20	< 100	< 10	< 200	30
Blanc3	< 200	-	< 50	9.2	10	< 100	20	< 200	28

Pour la préparation de cet exercice, deux types de filtres ont été utilisés : la première série a été réalisée avec des filtres Whatman QMA, tandis que, pour la deuxième et pour la troisième, des filtres Pall QAT-UP ont été utilisés. Cette hétérogénéité résulte de problèmes dans la qualité d'approvisionnement des filtres qui nous a conduit à changer de modèle. Malgré cela, les concentrations en métaux dans les filtres vierges restent assez homogènes.

Les données manquantes dans les tableaux pour le laboratoire L2 sont dues au fait que ce laboratoire n'a rendu aucune valeur de blanc. Aucune valeur n'est présentée en As pour le laboratoire L5 qui n'analyse pas cet élément.

Pour As et Cd, la plupart des laboratoires obtiennent des valeurs inférieures à leur limite de détection ou de quantification. Ni est quantifié par tous les laboratoires sauf le laboratoire L8.

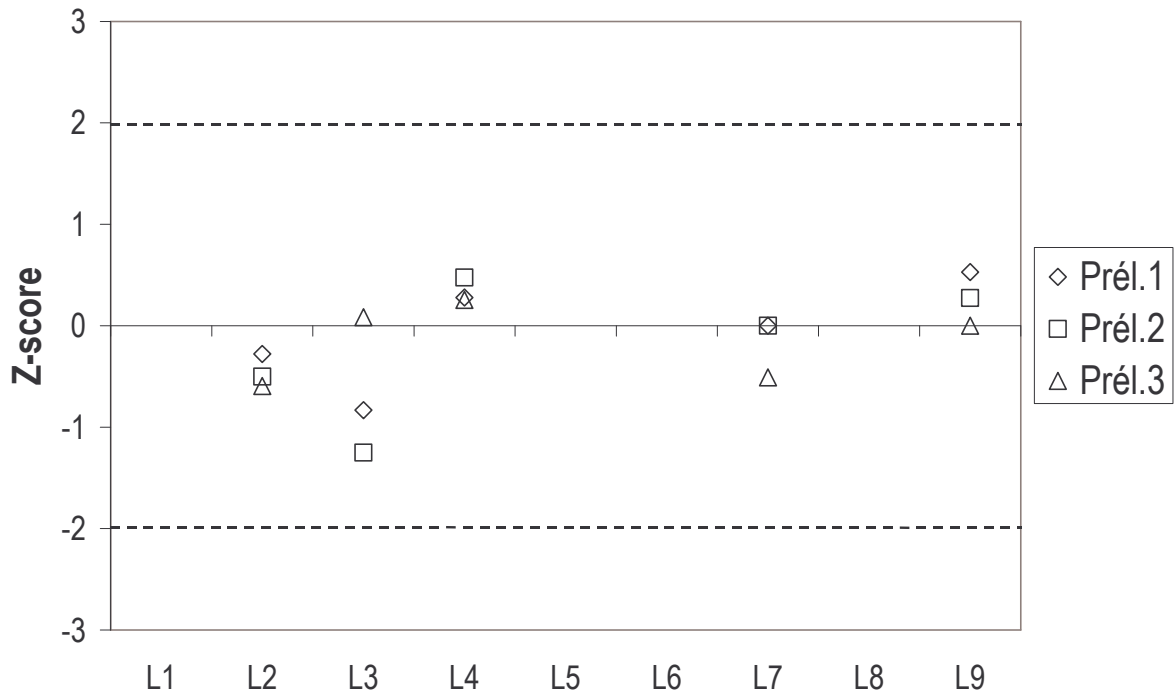
Il est à noter que le blanc2 analysé par le laboratoire L5 présente une concentration élevée en Cd. Cette concentration est de l'ordre de grandeur de celles mesurées dans les échantillons.

En regardant le tableau 11, nous pouvons observer que les laboratoires L1, L6 et L9 obtiennent des concentrations supérieures à celles des autres laboratoires. Nous avons déjà observé ce phénomène. Il est lié à l'introduction d'acide fluorhydrique lors de la mise en solution des échantillons. Il peut s'expliquer par une mise en solution de l'intégralité de la matrice du filtre, ce qui conduit à mettre en solution les éléments métalliques probablement emprisonnés dans les fibres de quartz.

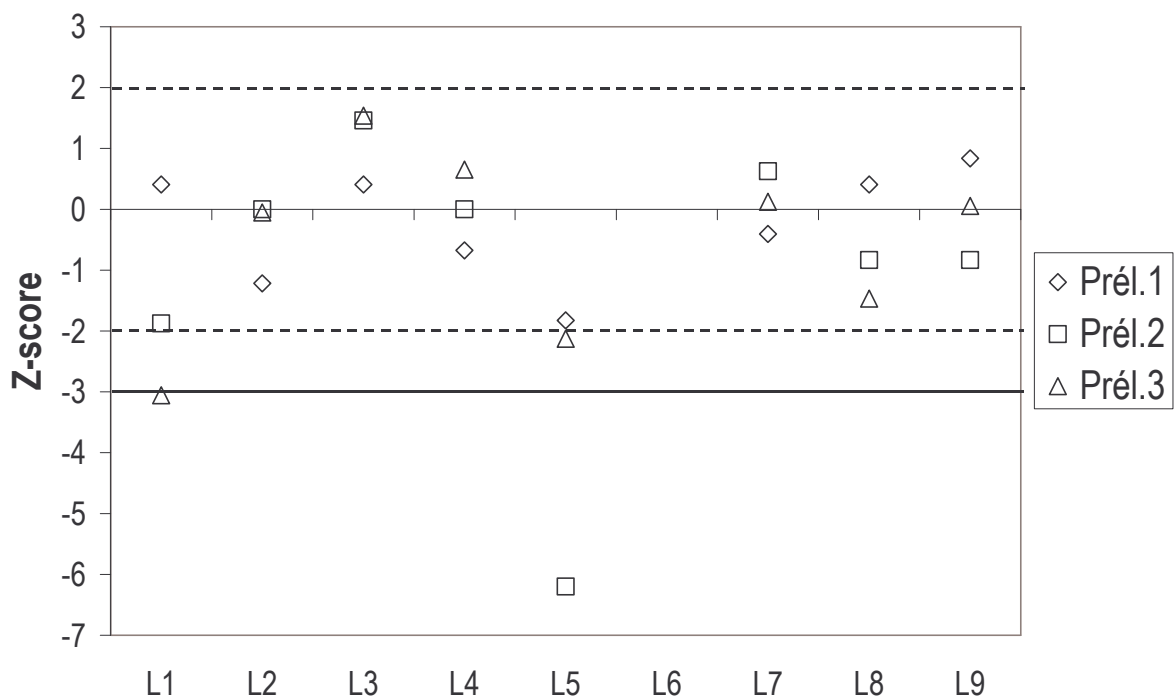
Les différences de concentrations métalliques analysées dans les filtres vierges nous conduiront par la suite à considérer les résultats sur les échantillons de poussière en utilisant les concentrations corrigées par soustraction des teneurs détectées dans les filtres vierges.

4.2.2 Analyses des filtres chargés

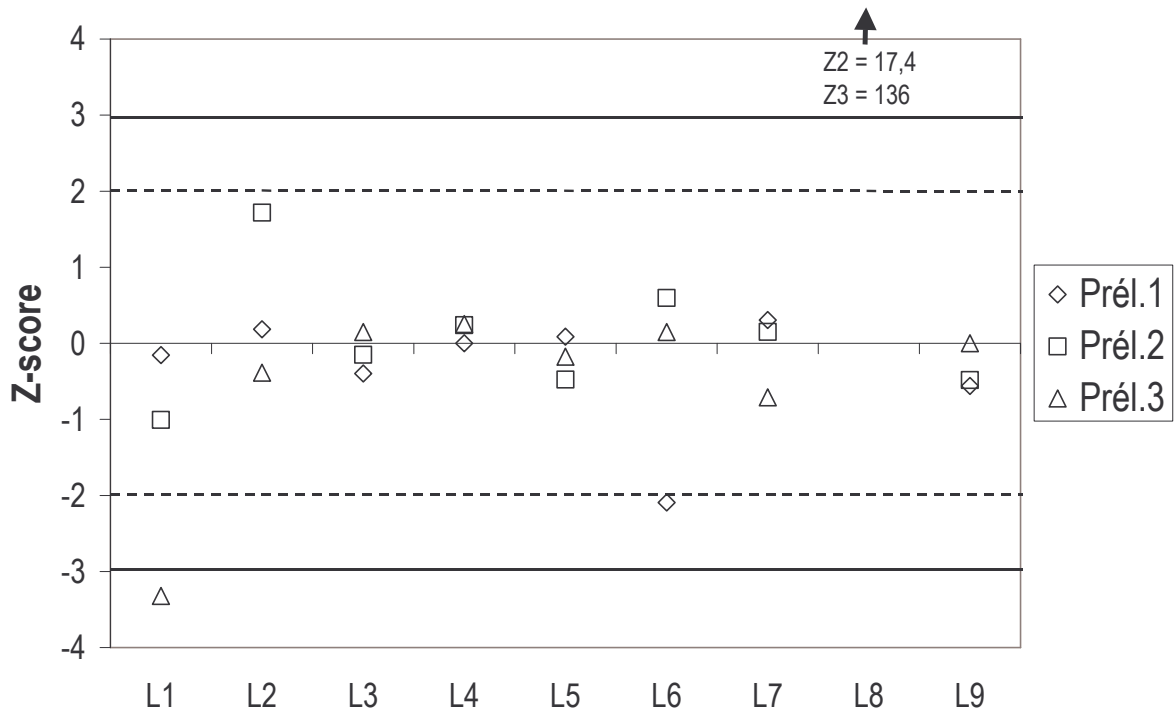
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 10 à 13 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



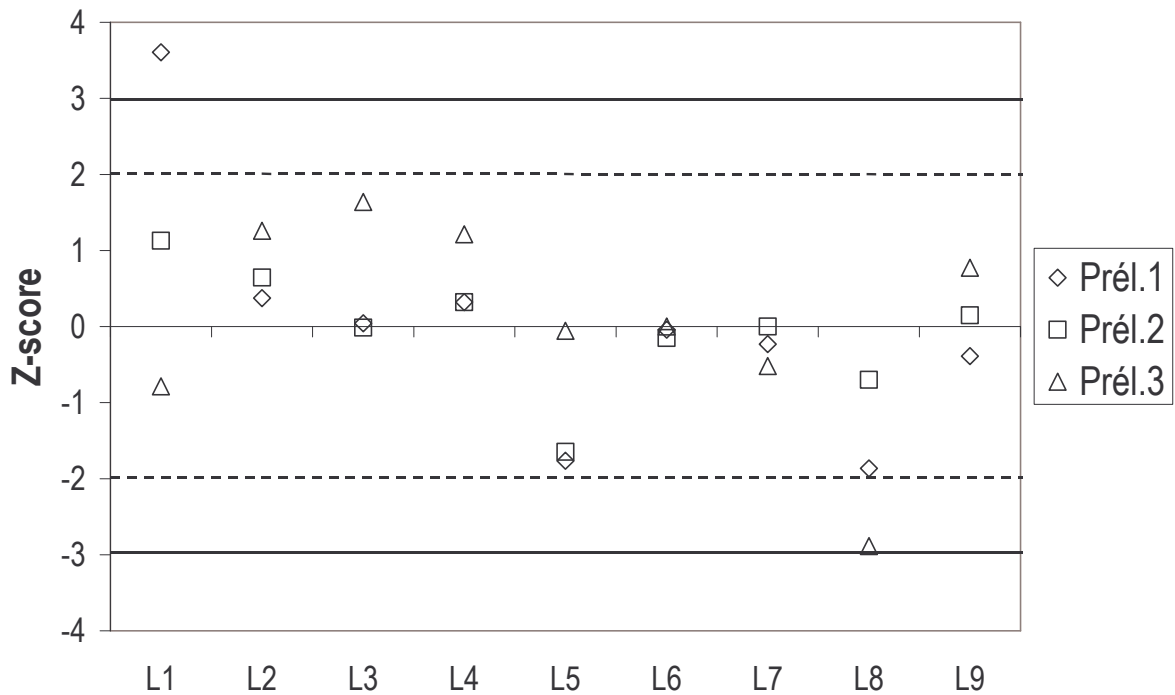
Graphique 10 : Z-scores des laboratoires – As



Graphique 11 : Z-scores des laboratoires – Cd



Graphique 12 : Z-scores des laboratoires – Ni



Graphique 13 : Z-scores des laboratoires – Pb

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

Laboratoire L1 : Ce laboratoire ne présente aucun résultat pour As car toutes les valeurs sont en dessous de sa limite de quantification actuelle (500 ng/filtre). Ce

résultat est cohérent. Il est à noter aussi que cette limite est exceptionnellement élevée. Le laboratoire est en train de changer de méthode de mise en solution. Il a introduit l'utilisation d'acide fluorhydrique dans sa procédure. Après la minéralisation, l'acide fluorhydrique est "neutralisé" par de l'acide borique pour permettre le passage, sans dommage, des échantillons dans les parties en quartz de l'instrument d'analyse. L'utilisation de l'acide borique engendre, selon le laboratoire, une contamination ou une interférence.

Pour chacun des éléments Cd, Ni et Pb, le laboratoire L1 présente un échantillon sur trois pour lequel le Z-score sort de l'intervalle $[-3;3]$. Cela signifie que le processus d'analyse n'est pas suffisamment contrôlé pour réaliser les mesures aux concentrations rencontrées avec les incertitudes que nous nous sommes fixées.

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

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

Laboratoire L4 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L5 : Ce laboratoire n'analyse pas As.

Pour Cd, nous pouvons observer un Z-score dans l'intervalle $[-2;-3]$ et un Z-score inférieur à -3 . Ces résultats montrent que le processus d'analyse n'est pas suffisamment contrôlé pour réaliser les mesures aux concentrations rencontrées avec les incertitudes que nous nous sommes fixées. Ils s'expliquent, d'une part, par des valeurs de concentration dans les échantillons de poussière plus faibles que pour les autres laboratoires, d'autre part, par une valeur de blanc anormalement élevée pour le prélèvement 2. Le laboratoire nous a précisé à la remise des résultats qu'il avait conscience d'une faiblesse de son procédé pour l'analyse de Cd et qu'il travaillait à l'optimisation de sa méthode.

Pour Ni et Pb, l'intégralité des Z-scores sont dans l'intervalle $[-2;2]$. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 6 : Les concentrations des échantillons sont inférieures aux limites de quantification de ce laboratoire pour As et Cd.

Pour Ni, un Z-score sort de l'intervalle $[-2;2]$, mais reste inférieur à -3 . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Pour Pb, l'intégralité des Z-scores est dans l'intervalle $[-2;2]$. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 7 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 8 : Les concentrations des échantillons sont inférieures aux limites de quantification de ce laboratoire pour As.

Pour Cd, l'intégralité des Z-scores est dans l'intervalle $[-2;2]$. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Pour Ni, aucun des Z-scores ne se situe dans l'intervalle $[-3;3]$. Le résultat du premier échantillon est indiqué comme étant inférieur aux limites de quantification (200 ng/filtre), alors que l'ensemble des autres laboratoires ont mesuré des teneurs supérieures à cette limite. Les échantillons 2 et 3 ont un Z-score respectif de 17,4 et 136. Au-delà de nos critères d'incertitude, le processus de ce laboratoire apparaît totalement hors de contrôle pour Ni.

Pour Pb, un Z-score sort de l'intervalle $[-2;2]$, mais reste inférieur à -3 . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

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

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

5 CONCLUSION

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants. Il est intéressant de constater que les laboratoires L2, L3, L4, L7 et L9 détectent les quatre éléments As, Cd, Ni et Pb et présentent 100 % de leurs résultats avec des Z-scores compris entre les valeurs -2 et 2 malgré une grande diversité de méthodes et de techniques employées. Les techniques de chauffage représentées dans ces quatre laboratoires sont la plaque chauffante en milieu ouvert aussi bien que la minéralisation micro-ondes en milieu fermé ; les techniques d'analyse, l'absorption atomique four aussi bien que l'ICP-MS ; les acides utilisés, l'eau régale, le mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène, aussi bien que le mélange acide nitrique / acide fluorhydrique.

Les laboratoires L5, L6 et L8 respectent ces mêmes critères de qualité pour 2 éléments sur quatre. Les raisons pour lequel ces critères ne sont pas respectés pour les autres éléments sont doubles : soit l'élément n'a pas été détecté ou quantifié, soit la valeur analysée sort de la gamme d'acceptation du Z-score. Il est à noter que le laboratoire L8 présente des résultats vraiment très écarté de l'intervalle d'acceptation concernant l'analyse de Ni.

Le laboratoire L1 a présenté un résultat non satisfaisant et/ou non détecté sur chacun des quatre éléments pour au moins un des trois échantillons analysés.

Le dixième laboratoire (non inclus dans le calcul des Z-scores) n'a rendu aucun résultat à cause d'une défection de son instrument d'analyse.

Etant données les concentrations présentes dans les échantillons, le critère d'unité d'écart estimé sur les bases de l'objectif de qualité des directives européennes était sévère. Dans le tableau 14, les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons de la comparaison sont exprimées comme un pourcentage des quantités de métaux qui auraient été recueillies sur les filtres dans un environnement présentant des concentrations équivalentes à celles des valeurs cibles. Les calculs ont été réalisés pour des prélèvements journaliers (24 m^3) et hebdomadaires (168 m^3) par LVS.

Tableau 14 : Concentrations moyennes de l'exercice de comparaison exprimées en fraction des valeurs cibles des directives

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Valeur Cible</i> (ng/m ³)	6	5	20	500
<i>Prélèvement journalier</i> (%)	31	20	42	11
<i>Prélèvement hebdomadaire</i> (%)	4	3	6	2

Les concentrations observées sont largement inférieures aux valeurs cibles, même pour des prélèvements journaliers. Or les objectifs de qualité (25 % d'incertitude pour Pb et 40 % pour les autres métaux) sont fixés pour les concentrations aux valeurs cibles. Par conséquent, les laboratoires montrant une maîtrise de leur processus d'analyse avec les critères choisis dans cet exercice de comparaison inter-laboratoires atteignent des performances supérieures à celles requises pour une stricte surveillance réglementaire. Les laboratoires ayant obtenu des Z-scores en dehors de la fourchette de satisfaction ne sont pas pour autant hors jeu vis à vis des contraintes réglementaires (particulièrement s'ils visent des analyses hebdomadaires pour lesquelles nous sommes loin des gammes de concentrations des valeurs cibles). Pour juger plus justement de leur efficacité vis-à-vis de la contrainte réglementaire, il serait nécessaire de produire des filtres contenant des teneurs métalliques plus élevées.

Par contre, les faibles teneurs rencontrées dans cet exercice montre la capacité des laboratoires L2, L3, L4, L7 et L9 à mesurer avec une incertitude raisonnable les éléments As, Cd, Ni et Pb prélevés de façon hebdomadaire sur un site urbain de fond. Il montre, par-là, la possibilité de réaliser un historique fiable des concentrations ambiantes.

Une comparaison des résultats obtenus pour les deux années (2003 et 2004) ou se sont déroulés ces tests est représentée dans le tableau 15.

Tableau 15 : Moyenne des Z scores en valeur absolue lors des exercices de comparaison effectués en 2003 et 2004 pour l'ensemble des laboratoires

Dénomination du laboratoire	Exercice 2003 (3 filtres)					Exercice 2004 (3 filtres)				
	Repère Labo.	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb	Repère Labo.	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb
A	L3	0.7	1.2	<u>3.0</u>	<u>2.5</u>	L1	*	1.8	<u>2.0</u>	1.8
B	L5	0.3	1.3	0.1	0.8	L2	0.5	0.4	0.6	0.8
C	L4	1.2	0.7	0.4	0.2	L3	0.7	1.1	0.3	0.6
D	L1	0.1	0.1	0.1	0.4	L4	0.3	0.4	0.1	0.6
E	L6	0.2	0.4	0.6	0.5	L7	0.2	0.4	0.3	0.3
F	L8	0.2	0.6	0.6	0.6	L9	0.3	0.6	0.4	0.4
G	L2	<u>3.3</u>	<u>5.3</u>	1.2	<u>9.2</u>					
H	L7	0.7	<u>2.2</u>	1.5	0.9					
I						L5	*	<u>3.4</u>	0.3	1.2
J						L6	*	*	0.9	0.1
K						L8	*	0.9	<u>50.9</u>	1.8

* pas de données fournies par le laboratoire

Le tableau 15 indique que seul les 6 premiers laboratoires ont participé aux deux campagnes de mesures alors que 5 autres y ont participé soit en 2003, soit en 2004.

La moyenne des Z-scores de chaque laboratoire dont le calcul est expliqué dans le paragraphe 4.1 a été effectuée en valeur absolue afin de ne pas minimiser la dispersion des résultats pour chacun des trois filtres d'intercomparaison (négatifs ou positifs). Les valeurs supérieures à 2 (soulignées) sont considérées ici comme étant non conformes aux critères de qualité désirés. Parmi les laboratoires ayant participé aux deux campagnes, on note que 5 laboratoires (B, C, D, E, F) ont obtenu des résultats satisfaisants pour l'ensemble des éléments au cours des deux tests. Le laboratoire A montre une amélioration de ces résultats en Pb alors que le Ni reste problématique.

Plusieurs laboratoires n'ont pas fourni de données en As, ceci étant lié à des problèmes de blancs ou de limite de quantification.

ANNEXE 1 : Résultats bruts

Les tableaux 16 à 19 regroupent les résultats d'analyse délivrés par les laboratoires. Ils sont exprimés en ng/filtre. Les échantillons de poussières sont désignés Prél. 1, Prél. 2, Prél. 3 ; les filtres vierges, Blanc 1, Blanc 2 et Blanc 3. Les échantillons de poussière ont été envoyés aux laboratoires sous la désignation XYZ (X est un chiffre désignant le groupe de prélèvement, Y est une lettre désignant la voie du préleveur, Z, le numéro de la série).

Tableau 16 : Concentrations en As mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
<i>Prél.1</i>	< 500	34	30	40	-	< 100	36	< 200	44
<i>Prél.2</i>	< 500	36	30	44	-	< 100	40	< 200	47
<i>Prél.3</i>	< 500	52	60	62	-	< 100	53	< 200	61
<i>Blanc1</i>	< 500	-	< 10	2	-	< 100	< 10	< 200	4
<i>Blanc2</i>	< 500	-	< 10	0.2	-	< 100	< 10	< 200	4
<i>Blanc3</i>	< 500	-	< 10	< 0.2	-	< 100	< 10	< 200	2

Tableau 17 : Concentrations en Cd mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
<i>Prél.1</i>	20	14	20	16	12	< 100	17	20	29
<i>Prél.2</i>	15	24	31	24	14	< 100	27	20	30
<i>Prél.3</i>	11	28	37	32	16	< 100	29	20	33
<i>Blanc1</i>	< 5	-	< 2	< 0.2	0	< 100	< 10	< 20	7
<i>Blanc2</i>	< 5	-	< 2	< 0.2	21	< 100	< 10	< 20	10
<i>Blanc3</i>	< 5	-	< 2	< 0.2	0.25	< 100	< 10	< 20	5

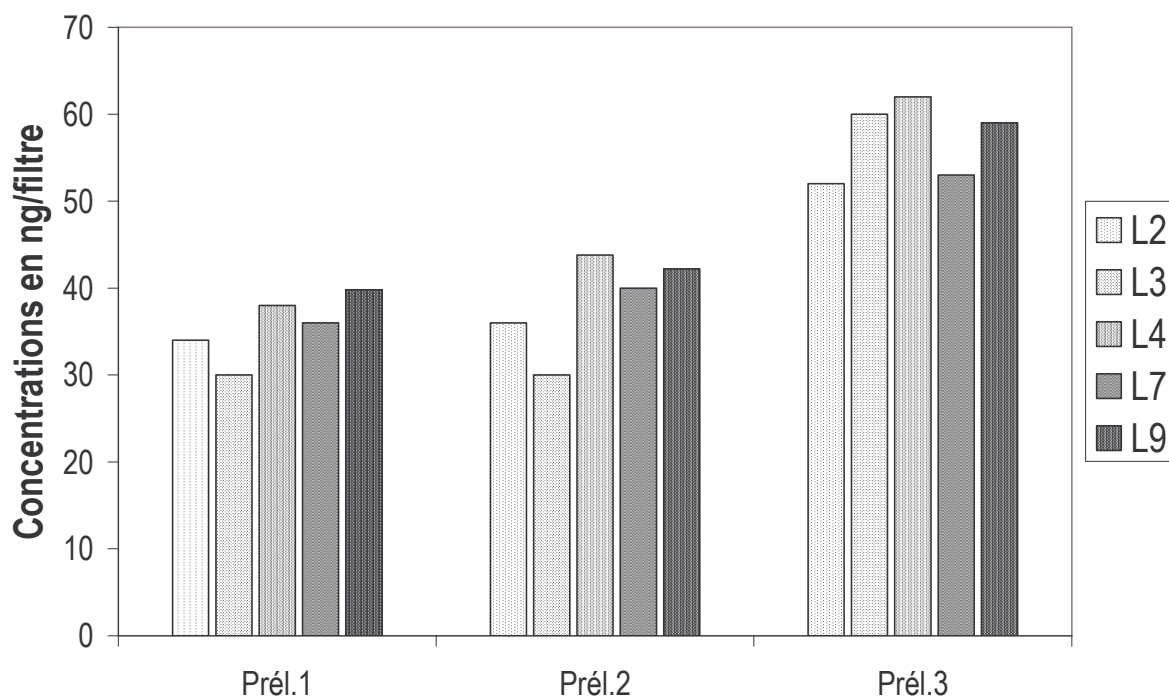
Tableau 18 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
<i>Prél.1</i>	302	214	260	254	290	300	275	< 200	404
<i>Prél.2</i>	195	180	160	160	191	300	150	600	420
<i>Prél.3</i>	208	242	300	298	323	400	245	7400	491
<i>Blanc1</i>	102	-	70	47.6	80	180	56	< 200	221
<i>Blanc2</i>	88	-	30	19.6	70	150	12	< 200	299
<i>Blanc3</i>	120	-	30	22.4	70	130	20	< 200	229

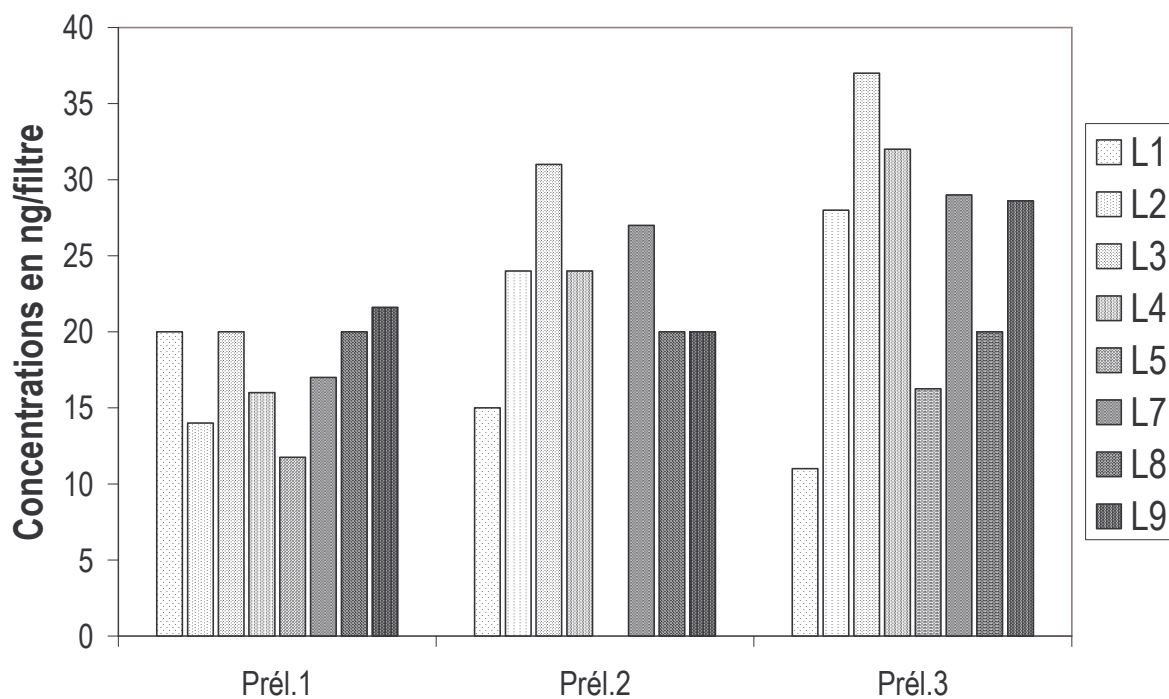
Tableau 19 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
<i>Prél.1</i>	1400	1010	970	1008	762	960	937	740	1023
<i>Prél.2</i>	2000	1894	1750	1828	1413	1720	1753	1600	1815
<i>Prél.3</i>	1100	1412	1470	1414	1222	1220	1161	780	1366
<i>Blanc1</i>	< 200	-	< 50	4.2	10	< 100	< 10	< 200	105
<i>Blanc2</i>	< 200	-	< 50	4.6	20	< 100	< 10	< 200	30
<i>Blanc3</i>	< 200	-	< 50	9.2	10	< 100	20	< 200	28

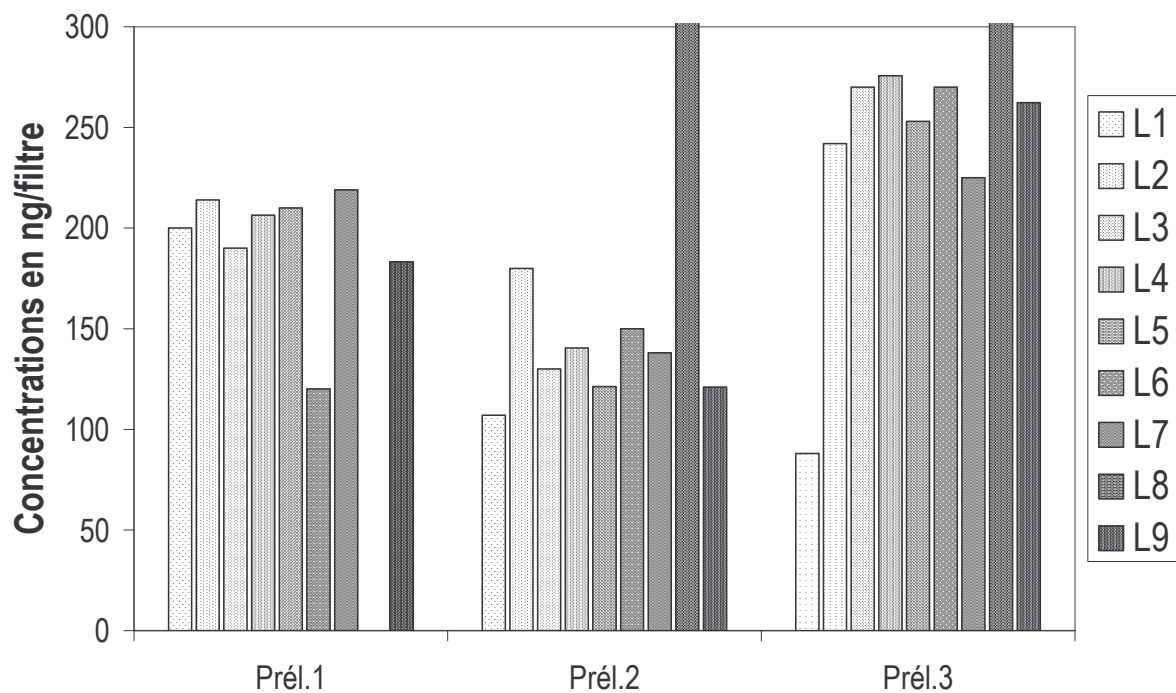
Les graphiques 14 à 17 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration des filtres vierges).



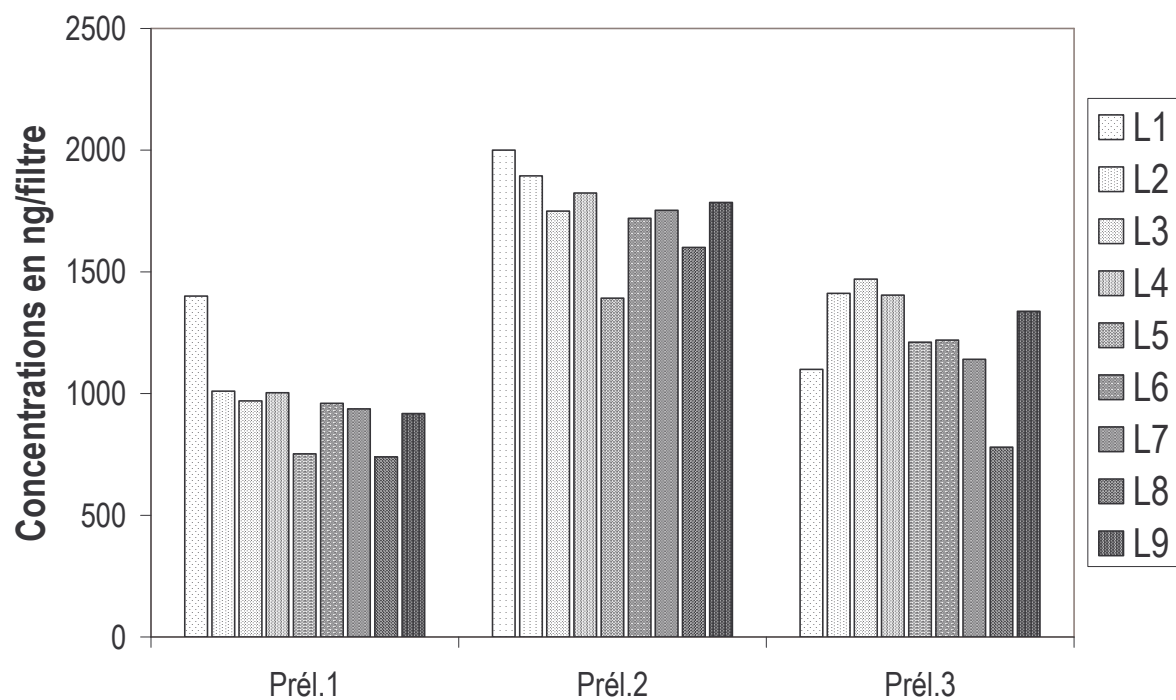
Graphique 14 : Concentrations en As sur les filtres empoussiérés



Graphique 15 : Concentrations en Cd sur les filtres empoussiérés



Graphique 16 : Concentrations en Ni sur les filtres empoussiérés



Graphique 17 : Concentrations en Pb sur les filtres empoussiérés

ANNEXE 2 : Z-score calculé à partir des résultats des laboratoires les plus "expérimentés"

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

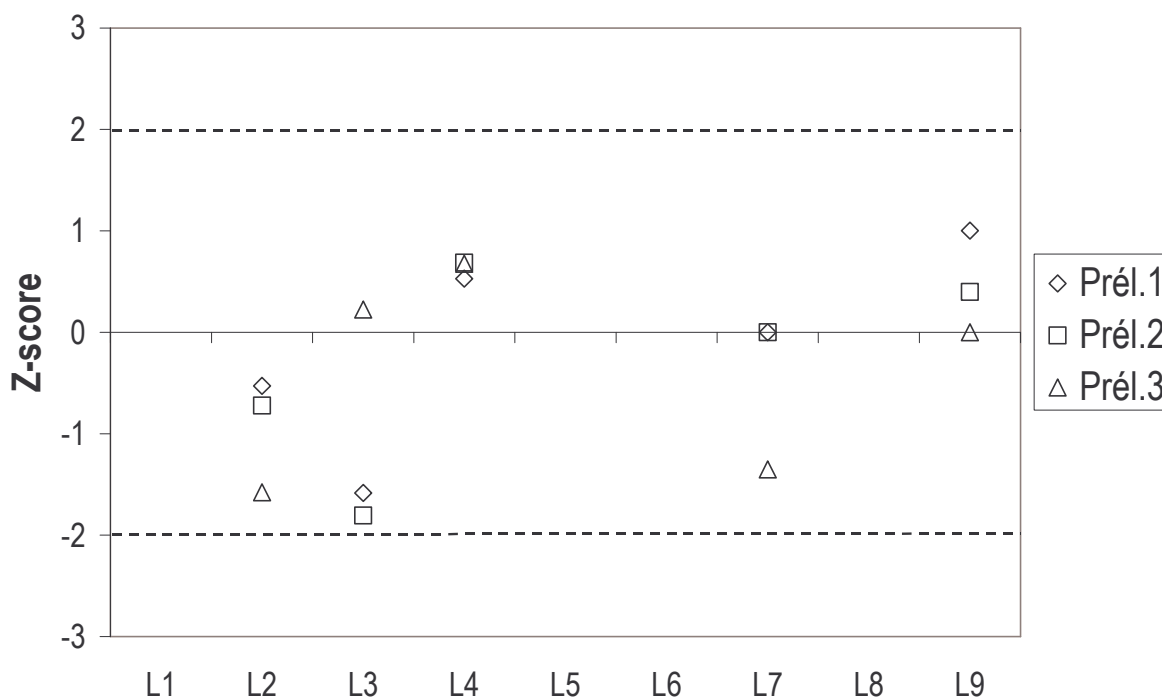
- le laboratoire détecte et quantifie les quatre éléments dans les échantillons proposés,
- le laboratoire ne présente pas de Z-scores hors de l'intervalle [-3;3] dans l'interprétation fournie dans le corps principal du rapport.

Les laboratoires sélectionnés sont les laboratoires L2, L3, L4, L7 et L9

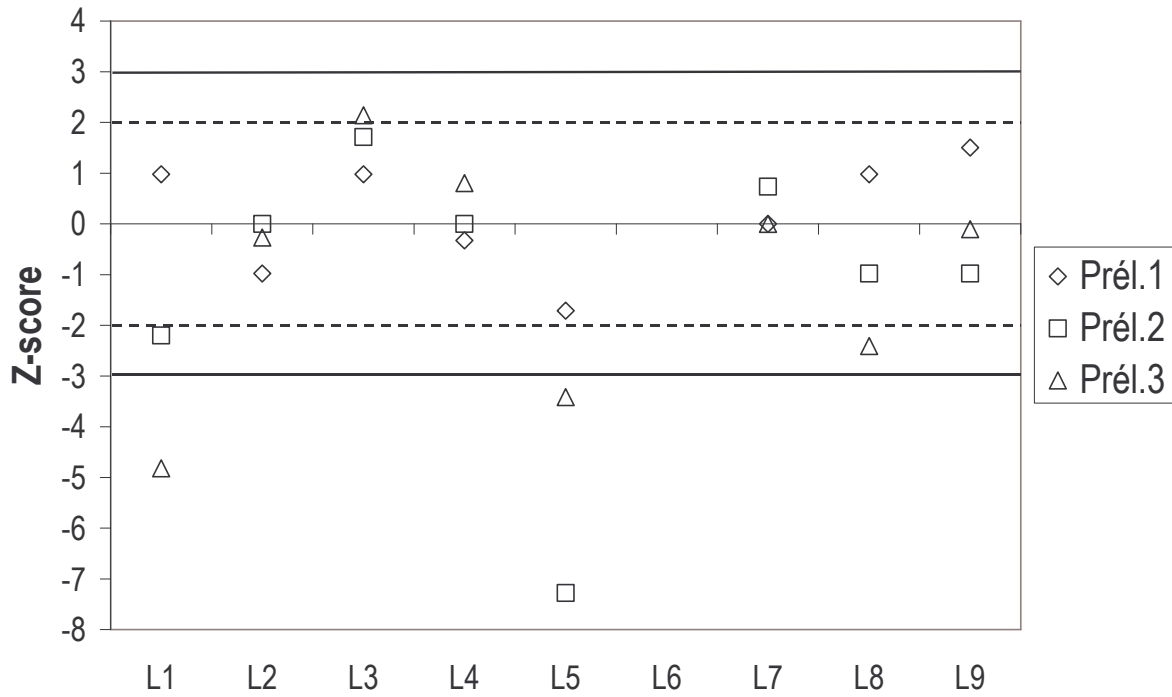
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" le test et de le rendre moins sélectif si la dispersion entre les laboratoires est importante. Le fait de sélectionner les laboratoires "expérimentés" pour calculer la valeur de référence et l'unité d'écart permet de limiter "l'assouplissement" du test.

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

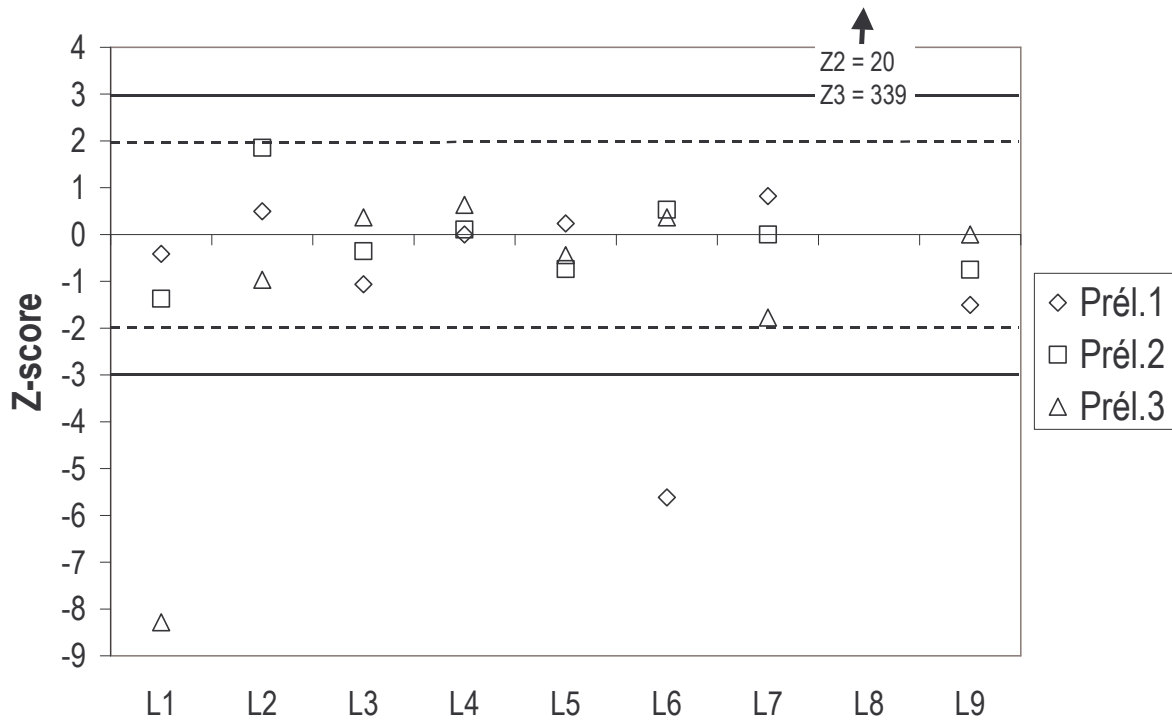
Les graphiques 18 à 21 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



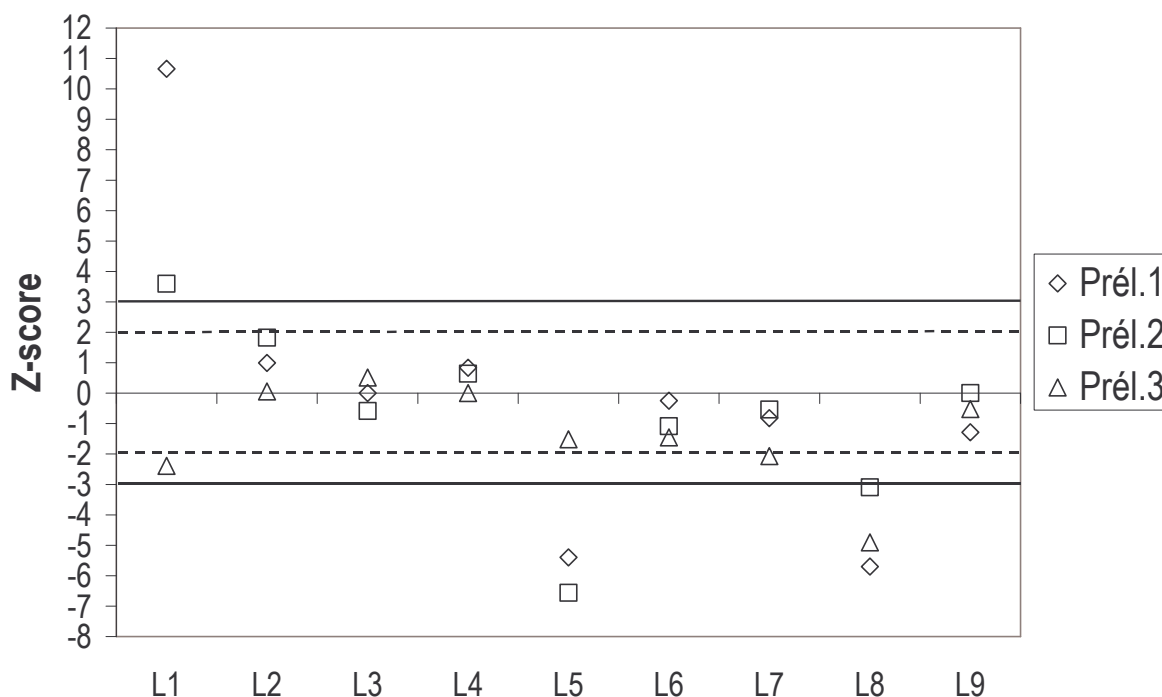
Graphique 18 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



Graphique 19 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Cd



Graphique 20 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Ni



Graphique 21 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Pb

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est globalement plus sévère que celui du corps principal de ce rapport.

Les résultats sont assez similaires à celui du corps de texte pour l'élément As (tous les laboratoires passent). Pour les autres éléments, le nombre de laboratoires qui présente une ou des valeurs en dehors de l'intervalle $[-3;3]$ est supérieur. Les laboratoires L1, L5, L6 et L8 présentent tous une ou plusieurs valeurs en dehors de l'intervalle de tolérance.

Nous avons estimé une incertitude relative (intervalle de confiance de 95 %) sur les mesures réalisées par les laboratoires L2, L3, L4, L7 et L9 en multipliant par un facteur 2 l'unité d'écart et en le divisant par la valeur de référence. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous. Les incertitudes calculées sont inférieures aux recommandations des directives, bien que nous soyons à des niveaux bien inférieures à ceux des valeurs cibles. Ces valeurs d'incertitudes expliquent aussi pourquoi le traitement présent dans cette annexe est plus sévère que celui du texte principal.

Tableau 20 : Incertitudes sur la mesure des métaux As, Cd, Ni et Pb calculées à partir des résultats des laboratoires L2, L3, L4, L7 et L9

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Prél.1</i>	21%	36%	15%	8%
<i>Prél.2</i>	28%	34%	33%	7%
<i>Prél.3</i>	15%	26%	16%	18%



Ecole d'Ingénieurs
Centre de Recherche

Mines de Douai

941, rue Charles Bourseul - BP 838 - 59508 DOUAI Cedex
Tél. 03 27 71 22 22 - Fax 03 27 71 25 25
mél : mines@ensm-douai.fr - <http://www.ensm-douai.fr>

Imprimé à l'Ecole des Mines de Douai - 59500 DOUAI