



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



SURVEILLANCE DES METAUX

Laurent ALLEMAN (EMD)
Guillaume LABARRAQUE (LNE)

Novembre 2009
Version finale





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat du Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

SURVEILLANCE DES METAUX

Laurent ALLEMAN
avec la collaboration technique de
Bruno MALET

Convention : 0005987

Novembre 2009

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

DIVISION Métrologie chimique et biomédical

SURVEILLANCE DES METAUX

**Guillaume LABARRAQUE
Caroline OSTER
Tatiana MACE**

Convention : 0005981

Novembre 2009

SOMMAIRE

RESUME DE L'ETUDE EMD	9
..... INTRODUCTION	11
2 TRANSMISSION DE CONNAISSANCES	12
3 FILTRES VIERGES	12
3.1 Contrôle des filtres	12
3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz	13
4 PROJET DE NORME CEN SUR LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES DE METAUX	14
4.1 Domaine d'application.....	14
4.2 Stratégie d'échantillonnage	15
4.3 Choix du protocole d'échantillonnage.....	15
5 EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES.....	17
5.1 Principe.....	17
5.2 Choix du site de prélèvement	18
5.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés.....	18
5.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons ...	19
5.5 Conclusion de l'intercomparaison	20
6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	22
ANNEXE 1 : EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES POUR LA MESURE DES ELEMENTS AS, CD, NI ET PB DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES	24
ANNEXE 2 : EXIGENCES VIS-A-VIS DES LABORATOIRES D'ANALYSE..	60
ANNEXE 3 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE.....	63

RESUME DE L'ETUDE 2008

SURVEILLANCE DES METAUX

Laurent ALLEMAN
alleman@ensm-douai.fr ; ☎ 03 27 71 26 24

La plupart des AASQA effectuent de façon continue ou ponctuelle la surveillance du Pb, As, Cd et Ni dans les particules atmosphériques PM₁₀ dans le cadre de l'application des 1^{ère} et 4^{ième} directives filles européennes.

Au sein du LCSQA, les objectifs de l'Ecole des Mines de Douai sont d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissances auprès des AASQA, de procéder à des opérations pour garantir la qualité des résultats, de participer activement aux travaux de normalisation européens et de réaliser une veille technologique sur les nouvelles méthodes de prélèvement et d'analyse susceptibles d'optimiser les coûts.

Au cours de l'année 2009, les travaux réalisés ont porté sur les actions suivantes :

- Fourniture de filtres vierges en fibre de quartz. Nous achetons des filtres par lots, et contrôlons leurs caractéristiques chimiques, avant de les redistribuer aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2009, 5825 filtres en quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 20 AASQA différentes. Un kit de test de laboratoire d'analyse (filtres vierges et standard de référence) a également été fourni à une AASQA.
- Participation au groupe de travail « incertitudes » et au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » faisant suite au GT « 4^{ième} directive européenne » : nouveaux polluants » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant.
- Rédaction d'une fiche récapitulative des exigences à avoir vis-à-vis des laboratoires d'analyse (annexe 2).
- Finalisation et validation du projet de norme EN15841 du groupe CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques.
- Organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires (annexe 1). Cette année, 9 laboratoires indépendants ont participé à cet exercice : le Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), Antellis (Toulouse), le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), Les Laboratoires des Pyrénées (Lagor), TERA Environnement (Crolles) et le LUBW (ex UMEG) (Allemagne).

Les analyses préparatoires réalisées à l'Ecole des Mines de Douai sont incluses dans la présentation des résultats de cet exercice sous la forme d'un dixième laboratoire participant. Nous avons distribué à chaque laboratoire quatre filtres empoussiérés dont les teneurs en métaux correspondent à un site urbain de fond ainsi que 10 filtres vierges en quartz. Une solution synthétique et une solution étalon produite à partir de filtres collectés à l'EMD puis minéralisés et analysés précisément par le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) ont également été introduites dans l'exercice d'intercomparaison de 2009 afin de discriminer les erreurs liées à l'analyse proprement dite de celles liées à la phase de minéralisation.

Les résultats de cette intercomparaison sont globalement positifs (annexe 1). Malgré les faibles teneurs contenues sur les filtres empoussiérés, tous les laboratoires ont

déteecté les quatre métaux présents dans les échantillons impactés sur filtres. De plus, pour le Cd et le Pb, ils respectent tous les objectifs de qualité (40 % d'incertitude pour Cd et 25 % pour Pb) fixés par la directive européenne pour un niveau de concentration équivalent aux valeurs cibles (Cd, As, Ni) et à la valeur limite (Pb). Concernant les autres métaux, seul un laboratoire présente des difficultés pour la mesure du Ni et trois laboratoires pour l'As.

Il faut souligner que cinq laboratoires ayant participé aux exercices d'intercomparaison en 2003, 2004, 2005, 2007 et 2009 ont obtenu de bons résultats pour les quatre éléments visés par rapport aux critères de qualité requis démontrant ainsi une bonne maîtrise sur le long terme de ce type d'analyses.

Les résultats obtenus pour les solutions étalons synthétiques (Ech 3) ne montrent pas d'écart significatif par rapport aux valeurs de référence du LNE sur les 4 métaux, suggérant l'absence de biais. Les résultats de l'échantillon issu d'une minéralisation de particules sur filtres (Ech 4) montrent un léger biais, uniquement dans le cas du Cd. Pour l'Ech 3, la reproductibilité (définie selon la norme 5725-2) représente environ 15 % de la moyenne pour l'analyse de As, Cd, Ni et Pb et entre 4 et 15 % pour l'Ech 4. Les écarts relatifs de chaque laboratoire par rapport aux valeurs de référence sont en général inférieurs à 20%, les principaux écarts étant observés pour l'As et le Cd. Cela démontre que cette comparaison inter laboratoires s'est déroulée d'une manière globalement satisfaisante.

SURVEILLANCE DES METAUX

1 INTRODUCTION

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de polluants particuliers. La quatrième directive fille rend obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni venant s'ajouter à celle du Pb dans les particules PM₁₀ en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente.

La surveillance des métaux en France a pris de l'ampleur au cours des dernières années et est actuellement réalisée par la majorité des AASQA, lors de prélèvements en continu ou ponctuels, soit en vue d'une évaluation préliminaire, soit dans le cadre de la surveillance réglementaire.

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

Ces travaux ont été effectués en 2009 par l'intermédiaire des activités suivantes :

- La transmission de connaissances techniques auprès des AASQA et des laboratoires associés,
- La distribution aux AASQA de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée ou de kits de test des laboratoires d'analyse.
- La participation au groupe de travail « incertitudes » et au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP ».
- La validation du projet de norme EN 15841 du groupe CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques.
- L'organisation d'un exercice national de comparaison inter-laboratoires sur filtres et solutions étalons en collaboration avec le LNE.

2 TRANSMISSION DE CONNAISSANCES

Depuis 1999, grâce à des collaborations avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés dans le cadre de programmes de recherche, à notre participation aux groupes de travail européens sur les normes EN 14902 et projet de norme PR EN 15841 ainsi qu'aux intercomparaisons européennes (EMEP, JRC, IRMM), l'EMD a acquis une expérience pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques en suspension dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques, respectivement. A présent, une partie de notre travail consiste à transférer notre expérience vers les AASQA. Cet échange se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriers avec les AASQA,
- à travers une aide aux AASQA pour la sélection de laboratoires d'analyse. Un questionnaire et une procédure ont été rédigés à cet effet (LCSQA 2/2 : Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, annexe 2, 2006).
- de façon plus générale, par la rédaction du guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant (LCSQA 2/2 : Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, 2007).
- par notre transfert d'expertise dans le cadre du groupe de travail sur les incertitudes (concernant les métaux) et du comité de suivi (CS Benzène, Métaux, HAP).
- enfin plus en amont, en participant aux groupes de travail européens sur la normalisation de la mesure des métaux dans l'air ambiant (EN 14902) ou dans les retombées atmosphériques (EN 15841).

3 FILTRES VIERGES

Les particules PM₁₀ réglementées sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour l'analyse des métaux. La qualité des filtres vierges est donc un facteur important de la méthode de mesure car les teneurs en métaux cibles qu'ils contiennent peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement significatif pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants en quartz peuvent parfois être du même ordre de grandeur que les teneurs prélevées dans l'air ambiant. Le rôle de l'EMD dans le choix des filtres s'articule autour de deux actions : (1) l'achat en lot, le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz ; (2) une veille des types et de la qualité des filtres disponibles sur le marché.

3.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse (vérifiée jusqu'à présent) que la qualité des filtres est relativement homogène dans un même lot de fabrication, les filtres utilisés fréquemment (ceux distribués aux AASQA) sont achetés par lots (généralement des lots de 2500 à 3000 filtres). Des contrôles de la teneur en métaux (As, Cd, Ni, Pb) sont réalisés avant l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres.

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

3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

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

Au cours de l'année 2009, nous avons distribué 5825 filtres auprès de 20 AASQA provenant de la marque Whatman (2 lots de fabrication) et de la marque Pall (2 lots de fabrication). Les teneurs moyennes extraites de ces filtres sont rappelées, par numéro de lot dans les tableaux ci-après.

Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot H11206731

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

Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA- lot J11435578

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	2,4	<LD _{techn}	20,0	1,2
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	3,1	0,1	3,8	0,7

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 55978

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LD _{techn}	<LD _{techn}	25,2	0,6
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	18,0	0,4

Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 56077

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,2	<LD _{techn}	16,5	3,2
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	5,1	5,6

La limite de détection méthodologique (LD_{méth.}) et la limite de détection technique (LD_{techn.}) sont calculées respectivement à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges (incluant donc la procédure de minéralisation) et de dix blancs d'acide (incluant la variabilité analytique) suivant la formule générale : $LD = 3 \times \sigma$
 σ est l'écart-type calculé à partir des dix mesures de concentrations.

La LD_{méth.} reflète principalement les variations des teneurs en élément dans les filtres. Ces teneurs sont très inférieures (d'un facteur 100 à 1000) au Seuil d'Evaluation Inférieur ou aux valeurs moyennes urbaines françaises pour des prélèvements hebdomadaires (voir tableau 5).

Les concentrations en d'autres métaux (V, Mn, Cu, Cr, Co et Zn) mesurées sur les filtres vierges selon le protocole de la norme EN 14902 sont également disponibles sur simple demande de la part des AASQA, à titre indicatif uniquement, car non réglementés ni validés par la norme utilisée. Ainsi les taux de récupération en Cr obtenus en utilisant la norme EN 14902 seront généralement inférieurs à 70%.

Tableau 5 : Valeurs cibles et seuils d'évaluation minimum (LAT) de la directive et concentrations moyennes françaises (AASQA) dans l'air ambiant en site urbain de fond (2000 - 2005) exprimés en ng/filtre pour des prélèvements hebdomadaires (168 m³).

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

Les valeurs cibles de la 1^{ère} et 4^{ème} directive ont été divisées par 168 pour être exprimées en ng/filtre au lieu de ng/m³

4 PROJET DE NORME CEN SUR LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES DE METAUX

Dans le cadre du groupe CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques, le projet de norme européenne PR EN 15841 a été finalisé lors d'une réunion tenue du 25 au 27 mars 2008 à Helsinki. Le projet de norme a ensuite été soumis à enquête probatoire en novembre 2008 au niveau national et les commentaires ont été transmis au CEN/TC 264.

La 11^{ème} et dernière réunion du groupe de travail a eu lieu à Oslo du 11 au 13 mars 2009 afin de prendre en compte les derniers amendements et valider la version finale au sein du WG 20 en vue d'une transmission au secrétariat CEN/TC 264 fin mars 2009. Ayant été soumise au vote formel en juillet 2009, la France a pour sa part émis un vote positif.

Cette Norme européenne **EN 15841:2009** devra recevoir le statut de norme nationale, soit par publication d'un texte identique, soit par entérinement, **au plus tard en mai 2010**, et toutes les normes nationales en contradiction devront être retirées au plus tard en mai 2010.

Cette norme spécifie une méthode de détermination des dépôts d'Arsenic (As), de Cadmium (Cd), de Nickel (Ni) et de Plomb (Pb) qui peut être utilisée dans le cadre de la Directive du Conseil de l'Europe sur l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant et les 1^{ère} et 4^{ème} directives filles. Elle précise les exigences de performance que doit respecter cette méthode pour satisfaire aux objectifs de qualité des données indiqués dans les directives. Les caractéristiques de performance de la méthode ont été déterminées lors d'essais de validation sur le terrain réalisés sur quatre sites d'Europe dont un en France à Péruse-Vieille avec la collaboration d'ORAMIP.

4.1 Domaine d'application

Le projet de norme définit des méthodes d'échantillonnage de dépôts atmosphériques de As, Cd, Ni et Pb, des traitements et des analyses d'échantillons par spectrométrie

d'absorption atomique à four graphite (GF-AAS) ou par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) (en partie basées sur la EN 14902). La méthode s'applique à des mesures de dépôt en zones rurales et éloignées des sources, en zones industrielles et en zones urbaines.

Elle vise à répondre à la mesure des éléments réglementés dans les dépôts atmosphériques en comparant 3 différentes techniques de prélèvement (dépôt total à l'aide de jauges équipées ou non d'entonnoirs et dépôts humides) en fonction des typologies de site de surveillance (urbain, rural, industriel) et des flux atmosphériques qui en découlent.

Tableau 6 : Plages de fonctionnement de la méthode, en $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ jour})$

	Limite inférieure	Limite supérieure
Pb	0,1	65
Cd	0,01	1
As	0,05	2
Ni	0,05	25

4.2 Stratégie d'échantillonnage

Des stratégies d'échantillonnage différentes sont nécessaires pour les sites ruraux et industriels. Dans le cas de zones urbaines où le niveau de pollution est similaire à des sites ruraux, il est préconisé alors de suivre la stratégie d'échantillonnage des sites ruraux. D'autres environnements urbains peuvent être plus pollués, et dans ce cas, il conviendra de suivre la stratégie d'échantillonnage des sites industriels.

Pour des sites ruraux ou urbains peu pollués, il faudra utiliser des collecteurs de dépôts humides (type Eigenbrodt) ou des collecteurs de dépôts totaux (jauge de dépôts totaux avec entonnoir mais dont le dépôt sur l'entonnoir sera considéré négligeable). En effet, la 4ème directive fille [3] requiert des collecteurs de dépôts totaux, mais des collecteurs de dépôts humides peuvent être utilisés s'il n'existe pas de différence entre les dépôts de plus de 10 %. Lors de la validation des essais sur le terrain pour le développement du projet de norme PR EN 15841, les résultats de ces deux types de collecteurs ont été jugés non significativement différents au vu de l'incertitude de la méthode.

Sur des sites où la sédimentation des particules sèches est importante (par exemple des sites industriels), il convient d'utiliser des collecteurs de type Bergerhoff (jauge sans entonnoir) ou des collecteurs de dépôts totaux (jauge de dépôts totaux avec entonnoir dont le dépôt sur l'entonnoir est pris en compte).

4.3 Choix du protocole d'échantillonnage

Avant le début du programme d'échantillonnage avec des collecteurs de dépôts humides ou de dépôts totaux, il convient d'effectuer des essais pendant lesquels les parois de l'entonnoir seront rincées et la solution de rinçage sera analysée afin d'évaluer l'importance de l'adsorption et de la déposition d'As, Cd, Ni et Pb sur la paroi. Si l'on constate que l'influence est importante (plus de 20 % des dépôts

mesurés), le rinçage de l'entonnoir devra être inclus dans le mode opératoire d'échantillonnage régulier.

L'entonnoir sera rincé avec un volume connu (ex. 200 ml) d'acide nitrique dilué (ex. 1 % HNO₃), collecté dans une bouteille séparée et envoyé au laboratoire pour analyse.

Les essais de terrain ont montré que les deux méthodes de mesure de dépôts totaux (récupération des résidus sur l'entonnoir par rinçage acide plus dépôt collecté dans la jauge et dépôts totaux mesurés par le collecteur Bergerhoff), sont comparables.

5 PARTICIPATION AU GROUPE DE TRAVAIL « INCERTITUDES » ET AU COMITE DE SUIVI « BENZENE, METAUX, HAP ».

L'EMD participe régulièrement aux groupes de travail et comités de suivi dans le but d'apporter son expertise et de répondre aux demandes spécifiques des AASQA et des instances nationales dans le domaine de l'analyse des métaux dans l'air ambiant.

5.1 Groupe de travail « Incertitudes »

Un guide pratique d'utilisation pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant est en cours de développement depuis 2008 pour la partie 8, intitulée : Estimation des incertitudes sur les mesurages de Plomb, Cadmium, Arsenic et Nickel réalisés sur site dans la fraction PM₁₀.

L'objectif du guide est de définir une méthodologie d'estimation de l'incertitude associée à un résultat de mesure des éléments réglementés dans la fraction PM₁₀ de l'aérosol prélevée sur filtre et analysée en laboratoire.

L'incertitude est évaluée en appliquant le Guide pour l'expression de l'Incertitude de Mesure (GUM, NF ENV 13005) et en se basant sur les principes énoncés dans la norme européenne NF EN 14902.

Ce guide étant un document de travail à vocation pédagogique vis-à-vis des AASQA et des laboratoires d'analyse, il proposera en annexe des exemples très précis de calculs d'incertitude sur des échantillons réels et s'appuiera en particulier sur les résultats des différents participants de l'intercomparaison 2009.

5.2 Comité de suivi « Benzène, métaux, HAP »

Dans le cadre du comité de suivi « Benzène, métaux, HAP », les réunions qui ont eu lieu en 2009 ont fait apparaître un manque d'information concernant les exigences en matière de qualité des résultats à attendre de la part des laboratoires d'analyse des métaux dans l'air ambiant.

De ce point de vue, il faut rappeler ici l'importance du guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans les PM₁₀ (LCSQA 2007/2), qui s'est efforcé de synthétiser l'ensemble des informations nécessaires aux AASQA, depuis le prélèvement jusqu'à la mesure, permettant de respecter les spécifications des directives (2004/107/CE) et normes européennes (EN 14902).

Cependant, il faut également que les AASQA soient particulièrement vigilantes lors du rendu des résultats d'analyse et s'assurent que les critères de qualité ont été respectés en exigeant conjointement les valeurs des différents contrôles qualités mis en œuvre par le laboratoire au cours de l'analyse.

Des recommandations qui tiennent en 7 points précis à respecter à minima dans les échanges avec les laboratoires d'analyse sont formulées en **Annexe 2**. Ce document pourra être amendé par la suite selon le retour qu'en feront les AASQA.

6 EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES

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

Il est important de contrôler la qualité de mesures des nombreux laboratoires (plus d'une dizaine) réalisant des analyses de métaux pour les AASQA en France, afin de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus au niveau national. Des tests sont déjà réalisés, souvent lors d'une première prise de contact avec un nouveau laboratoire, à travers l'analyse de filtres vierges et de matériaux certifiés de référence (MCR). Mais ces contrôles voient leurs limites en cela que:

- il est très facile pour un laboratoire de se procurer le certificat d'analyse du MCR (il en existe peu sur le marché actuellement),
- le MCR se trouve sous forme de poudre en vrac et non de poussières impactées sur un filtre, et les particules qu'il contient sont plus ou moins comparables à celles collectées dans l'air ambiant (en termes de tailles granulométriques ou de teneurs en métaux), limitant son intérêt pour juger de l'efficacité de la méthode de mise en solution sur un échantillon de particules prélevées sur filtres.

Pour pallier ces difficultés, nous avons organisé en 2009 et pour la cinquième année, après 2003, 2004, 2005 et 2007, un exercice de comparaison inter-laboratoires.

6.1 Principe

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

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

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

6.2 Choix du site de prélèvement

Les enseignements sur le choix du site de prélèvement obtenus lors des précédents exercices de comparaison en 2003, 2004, 2005 et 2007 avaient été les suivants:

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

Pour pallier ces difficultés, nous avons d'une part choisi des filtres en fibres de quartz QAT-UP de la société Pall (revendeur exclusif en France, VWR) dont les niveaux de blancs sont inférieurs et plus reproductibles que ceux des Whatman QMA utilisés jusqu'à présent. D'autre part, nous avons opté pour une augmentation du débit d'air au niveau de la tête du préleveur tout en restant sur un site urbain de fond (Douai). Nous avons remplacé les têtes de prélèvement de 10 L/mn par des têtes à 16,9 L/mn. Les essais effectués dans cette configuration en 2005 et 2007 ont montré qu'il n'y avait pas statistiquement de différence entre les groupes de prélèvement, nous assurant d'une bonne homogénéité entre les 12 filtres collectés séquentiellement.

6.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés

En 2009, 9 laboratoires d'analyse prestataires, ont participé à cette inter-comparaison: le Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), Antellis (Toulouse), le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), Les Laboratoires des Pyrénées (Lagor), Atmo Picardie (Amiens), TERA Environnement (Crolles) et le LUBW (ex UMEG) (Allemagne). Le laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai constitue le dixième laboratoire participant à l'exercice.

Dans ce rapport, les résultats sont présentés de façon anonyme et les différents laboratoires sont désignés par un numéro (Lx) qui a été attribué de façon aléatoire.

Chaque laboratoire a analysé quatre filtres impactés de particules ainsi que dix filtres vierges en fibre de quartz (issus du même lot) qui leur ont été transmis par l'EMD. Il a également été demandé aux laboratoires d'effectuer l'analyse de 10 échantillons de leur matériau de référence certifié (MRC) habituel afin d'estimer leurs taux de récupération lors de la minéralisation des particules. Tous les laboratoires ont pu fournir les résultats d'analyses de l'ensemble des échantillons dans les temps.

Sur les dix laboratoires ayant participé, sept d'entre eux ont utilisé la méthode décrite dans la norme EN 14902 : attaque en milieu fermé par minéralisateur micro-ondes à l'aide d'un mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou HNO_3/HF et analyse par ICP-MS (6 laboratoires)

ou absorption atomique four graphite (un laboratoire). Deux laboratoires ont effectué les attaques selon une méthode non préconisée par la norme, à l'aide de blocs chauffants avec un mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou HNO_3/HCl puis analyse par ICP-MS ou absorption atomique four graphite. Un laboratoire a mis en œuvre une méthode sous vide dans des godets en quartz en milieu HNO_3/HCl suivi d'une analyse par ICP-MS. Les résultats sont présentés dans le rapport ci-joint en annexe. Ce rapport (annexe 1) a été distribué à l'ensemble des laboratoires participants, ainsi qu'aux AASQA.

- Les résultats de cet exercice sur les filtres impactés sont globalement satisfaisants. Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, on constate que 10 laboratoires détectent les 2 éléments Cd et Pb et présentent 100 % de leurs résultats avec des Z-scores compris entre les valeurs -2 et 2 malgré la diversité de méthodes et de techniques analytiques employées. Les éléments As et Ni sont les éléments qui présentent le plus de difficultés puisque trois laboratoires n'obtiennent pas de résultats satisfaisants pour l'As et un laboratoire pour le Ni (au moins un échantillon hors de l'intervalle [-3;3]).
- Les écarts les plus importants par rapport à la valeur de référence (médiane des laboratoires) semblent issus du choix du protocole de minéralisation (système non normalisé), ou à des problèmes analytiques liés, à la matrice des échantillons ou à des problèmes de blancs induisant des valeurs proches des limites de quantification de ces laboratoires. La maîtrise des contaminations et des outils analytiques reste donc déterminante dans la mesure de métaux à l'état de trace, quelle que soit la méthode utilisée.

6.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons

Comme en 2007, nous avons ajouté à l'exercice, l'analyse en aveugle de deux solutions étalons certifiées en As, Cd, Ni et Pb par le LNE:

- l'une (Ech 4) produite à partir d'une vingtaine de filtres en fibre de quartz (QAT-UP) chargés de particules collectées par l'EMD puis minéralisés par micro-ondes en système clos et analysés par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajouts dosés (As) par ICP-MS par le LNE,
- l'autre (Ech 3) produite par le LNE à partir d'ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté dans de l'eau ultra pure 18 M Ω .cm acidifiée par de l'acide nitrique à 2 %.

L'objectif était de distinguer les éventuelles difficultés liées à l'étape de minéralisation et à l'étape d'analyse proprement dite de l'inter-comparaison. Cela permet également d'évaluer la reproductibilité des méthodes de mesures mises en œuvre et d'identifier les principales sources d'incertitudes.

L'Ech 4 possède des teneurs correspondants à environ 10 % des valeurs cibles de la directive et l'Ech 3, des teneurs environ 10 fois plus faibles que les valeurs de l'Ech 4.

Deux flacons de 125 ml en polypropylène nalgène contenant, (1) le minéralisât des filtres (Ech 4) et, (2) la solution synthétique (Ech 3) avec les 4 métaux requis, ont été transmis aux laboratoires.

Les résultats obtenus sont résumés dans le rapport ci-joint en **Annexe 1**.

Cette intercomparaison à partir de solutions certifiées par le LNE à des teneurs voisines de celles résultant de la minéralisation de poussières urbaines recueillies sur des filtres, a conduit aux résultats suivants (annexe 1) :

- Pour l'Ech 3, le plus faiblement concentré, la reproductibilité inter laboratoires (définie selon la norme 5725-2) est d'environ 15 % pour l'analyse des 4 éléments et de 4 à 15 % pour l'Ech 4.
- Pour l'Ech 3, la comparaison aux valeurs de référence LNE ne montre pas d'écart significatifs avec les valeurs assignées, moyennes des laboratoires. Les écarts normalisés, test de justesse, sont tous inférieurs à 2, degré de confiance de 95 %, ce qui démontre l'absence de biais. En revanche sur la solution de minéralisation (Ech 4) on note un écart significatif pour le dosage du cadmium en raison d'un biais moyen par excès (+17,5%) des laboratoires. Pour le nickel par contre, la cause d'un $E_N > 2$ n'a pu être explicitée.
- Les écarts relatifs de chaque laboratoire par rapport aux valeurs de référence sont en général inférieurs à 20 % ce qui prouve que cette comparaison inter laboratoires s'est déroulée d'une manière globalement satisfaisante. Les écarts relatifs sont parfois plus importants, notamment sur les déterminations de l'arsenic et du cadmium ce qui est normal en raison des faibles teneurs dosées.

6.5 Conclusion de l'intercomparaison

Le tableau 15 reprend l'ensemble des résultats de l'intercomparaison 2009 obtenus sur les filtres impactés et sur les solutions étalons.

Tableau 15 : Résultats de l'intercomparaison 2009 sur filtres et sur solutions étalons

Laboratoires	Z scores pour tests sur filtres				Dispersion relative sur solutions étalons (%)							
	Z Cd	Z As	Z Ni	Z Pb	Cd		As		Ni		Pb	
					Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4
L1	0,6	<u>3,3</u>	2,2	0,6	15	18	<u>21</u>	<u>-25</u>	-9	5	-8	<u>-26</u>
L2	0,7	1,6	1,4	0,3	<u>45</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>-26</u>	-12	0	-13	-9
L3	0,6	0,6	<u>7,2</u>	0,6	-3	6	-11	-12	5	0	3	2
L4	0,1	0,4	1,2	0,4	3	21	8	10	-12	5	12	3
L5	0,6	0,6	0,1	0,6	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>37</u>	<u>25</u>	10	9	-2	-5
L6	0,9	0,5	0,6	0,2	8	16	4	3	7	10	-4	-3
L7	0,7	0,4	0,3	0,6	-8	3	-6	-2	<u>-25</u>	-4	-9	-5
L8	0,4	0,1	0,8	0,9	-9	12	11	1	<u>-35</u>	6	-3	-12
L9	0,9	<u>16,9</u>	0,4	0,9	17	<u>38</u>	<u>161</u>	<u>268</u>	13	9	19	11
L10	0,1	0,4	0,2	0,3	-1	8	-4	-7	-4	1	-6	-7

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

Tous les laboratoires ont obtenu des Z-scores moyens pour les quatre filtres impactés acceptables pour le Cd et le Pb. Trois laboratoires ont produit des résultats non satisfaisants soit pour l'As (2), soit pour le Ni (1).

Six laboratoires présentent des dispersions plus importantes (soulignées) pour au moins un élément et une solution par rapport à l'ensemble des résultats pour

l'analyse des solutions étalons certifiées. Les principales difficultés apparaissent pour l'As (laboratoires L1, L2, L5 et L9) et le Cd (L2, L5 et L9). Cela suggère soit des difficultés analytiques passagères (problème de matrice), soit un problème de limite de détection lié aux très faibles concentrations à mesurer dans ces solutions étalons (notamment l'échantillon 3).

Les valeurs obtenues par la majorité des laboratoires conduisent à des dispersions:

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

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

Ces travaux ont montré que **l'application de la norme EN 14902 ne garantit en rien la qualité des données** et qu'une **bonne maîtrise méthodologique et analytique** tout au long du protocole **est indispensable**.

Les résultats de ces inter-comparaisons sont transmis à l'issue de chaque campagne aux laboratoires participants qui se doivent de les faire parvenir aux AASQA lorsqu'elles en font la demande.

Il est donc vivement conseillé aux AASQA de s'enquérir de ces informations auprès du laboratoire concerné à l'issue de chacune des campagnes dont les résultats globaux sont explicités dans les rapports annuels du LCSQA.

Tableau 16 : Liste des laboratoires ayant participé aux inter-comparaisons

Laboratoires participants	Années				
	2003	2004	2005	2007	2009
Laboratoires Wessling	2003	2004			
LCPP	2003	2004	2005	2007	
Ianesco chimie	2003	2004	2005	2007	2009
Lab. de Rouen	2003	2004	2005	2007	2009
Micropolluants Technologie SA	2003	2004	2005	2007	2009
EMD	2003	2004	2005	2007	2009
Inst Européen Environ Bordeaux	2003				
LUBW (ex UMEG)	2003		2005	2007	2009
Atmo Picardie		2004		2007	2009
Carso		2004	2005	2007	2009
Institut Pasteur		2004			
Laboratoires de Pyrénées			2005	2007	2009
Laboratoires Départemental d'Analyse de la Drôme			2005		
Centre Commun d'Analyse de la Rochelle			2005	2007	
ANTELLIS					2009
TERA Environnement					2009

7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les PM₁₀ sont actuellement analysés dans le cadre de l'évaluation préliminaire ou de la surveillance réglementaire par une majorité d'AASQA. Nos actions, en 2009, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats au niveau national ainsi que la transmission d'informations vers les AASQA. Nous avons également cherché à favoriser l'amélioration et le transfert de nos compétences à travers les actions suivantes :

- Le contrôle et la distribution de filtres vierges en fibre de quartz pour le prélèvement des PM₁₀ en vue de l'analyse des métaux,
- La participation au groupe de travail « incertitudes » et au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » faisant suite au GT « 4^{ième} directive européenne » : nouveaux polluants » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant.
- La finalisation et la validation du projet de norme EN 15841 du groupe CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques.
- L'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires au niveau national permettant d'estimer la qualité des résultats fournis par les laboratoires en termes de reproductibilités et d'incertitudes de mesure.

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis sept ans s'avère confortée par l'intérêt continu et croissant que lui portent les AASQA (5825 filtres distribués au cours de l'année 2009 auprès de 20 associations).

Le groupe de travail sur les incertitudes de mesure des nouveaux polluants (métaux, HAP) a rédigé deux propositions de guides permettant de quantifier les incertitudes composées incluant le prélèvement et l'analyse selon une procédure normalisée. Ces guides sont en cours d'évaluation par les AASQA.

Le comité de suivi sur le Benzène, métaux et HAP s'est réuni régulièrement au cours de l'année 2009 afin d'échanger avec les AASQA les compétences et expériences dans le domaine de la mesure et de la stratégie de surveillance des métaux dans l'air ambiant. Une fiche récapitulative des exigences à avoir vis-à-vis des laboratoires d'analyse a été rédigée (annexe 2) pour une meilleure gestion des échanges entre laboratoires et AASQA, en vue de l'intégration des résultats dans la BDQA.

Le groupe de travail européen CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques a finalisé le projet de norme européenne PR EN 15841 lors d'une réunion tenue en mars 2009 à Oslo. Le projet final a été soumis fin mars 2009 au secrétariat CEN/TC 264 pour adoption définitive. La France a émis un vote positif lors du vote formel en juillet 2009. La norme EN 15841:2009 doit être entérinée au niveau national au plus tard en mai 2010.

La participation et l'organisation d'exercices d'intercomparaison sur le plan national ou européen permettent d'évaluer objectivement la qualité des résultats obtenus pour les analyses de métaux dans l'air ambiant. Celle, organisée cette année au niveau

national (annexe 1), confirme la qualité des résultats généralement obtenus par les laboratoires prestataires des AASQA.

Il faut rappeler ici l'importance du guide technique et méthodologique concernant l'analyse des métaux dans les PM₁₀ qui s'est efforcé de synthétiser l'ensemble des informations nécessaires aux AASQA, depuis le prélèvement jusqu'à la mesure, permettant de respecter les spécifications des directives et normes européennes.

Des perspectives peuvent être envisagées pour le futur :

- Maintenir une surveillance de la qualité des résultats par des campagnes régulières d'inter-comparaison (actuellement tous les deux ans) auprès des laboratoires d'analyse intégrant l'ensemble du protocole analytique (minéralisation et analyse chimique) ou auprès d'instances européennes (IRMM, JRC, NILU-EMEP...).
- Poursuivre les efforts engagés dans la recherche de techniques d'analyse ne nécessitant pas de préparation des échantillons et permettant de réduire les coûts d'analyse, problème majeur pour les AASQA. Une veille technologique maintenue sur ce sujet permettra d'en suivre l'évolution et d'identifier si une nouvelle méthode pourrait répondre aux besoins des AASQA. De plus, une révision de la norme EN 14902 évoquée notamment par l'Angleterre est actuellement à l'étude.
- Finaliser et tester la méthodologie qui est mise en place en vue de l'estimation des incertitudes de prélèvement et de mesure des métaux dans l'air ambiant. Les résultats des laboratoires issus de l'intercomparaison 2009 seront mis à profit afin d'évaluer les incertitudes au niveau national.

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



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

Laurent ALLEMAN, Bruno MALET,
Guillaume LABARRAQUE

Novembre 2009

Table des matières

1.....	INTRODUCTION	28
2.....	PREPARATION DES ECHANTILLONS	28
2.1	Principe de préparation des échantillons de particules	28
2.2	Description du système de prélèvement	29
2.3	Validation de la méthode de prélèvement.....	30
2.3.1	Prélèvements sur filtres de quartz avec un débit nominal de 16.7L/mn.....	30
2.3.2	Conclusion.....	31
2.4	Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison	31
2.5	Filtres pour la solution étalon de l'exercice de comparaison	33
2.6	Préparation de la solution synthétique de l'exercice de comparaison.....	33
3.....	LABORATOIRES PARTICIPANTS.....	33
3.1	IANESCO Chimie.....	33
3.2	Atmo Picardie.....	34
3.3	Carso LSEHL.....	34
3.4	TERA Environnement.....	34
3.5	LUBW (ex UMEG)	34
3.6	Laboratoire ANTELLIS.....	34
3.7	Laboratoire de Rouen.....	35
3.8	Laboratoires des Pyrénées:	35
3.9	MicroPolluants Technologie	35
3.10	Ecole des Mines de Douai.....	35
4.....	RESULTATS DE LA COMPARAISON	36
4.1	Présentation des résultats sur filtres	36
4.1.1	Analyse des filtres vierges.....	36
4.1.2	Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique.....	36
4.1.3	Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC): Taux de récupération.....	37
4.1.4	Analyse des filtres chargés.....	38
4.1.4.1	Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane.....	38
4.1.4.2	Analyse sous forme de Z-score	40
4.2	Présentation des résultats pour la solution étalon.....	44
4.2.1	Principe des essais.....	44
4.2.2	Détermination des valeurs de référence des solutions étalons.....	44
4.2.3	Résultats de la comparaison interlaboratoires.....	45
4.2.3.1	Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires.....	45
4.2.3.2	Détermination de la reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2).....	46
4.2.3.3	Comparaison aux valeurs de référence LNE.....	47
4.2.3.4	Conclusions.....	48
5.....	CONCLUSION.....	49
	ANNEXE 1 : RESULTATS BRUTS.....	52
	ANNEXE 2 : Z-SCORES CALCULES A PARTIR DE LA MOYENNE DES RESULTATS DES LABORATOIRES	55

1 INTRODUCTION

La directive cadre 96/62/EC fixe une contrainte réglementaire à la mesure de certains polluants atmosphériques. Parmi ces polluants, on compte quatre éléments métalliques As, Cd, Ni et Pb, contenus dans les particules en suspension dans l'air ambiant (PM₁₀). La première directive fille (1999/30/EC) et la quatrième (2004/107/EC) précisent les modalités d'application de ces mesures.

L'objectif est de déterminer des concentrations annuelles en métaux dans l'air ambiant de façon à les comparer à une valeur limite (pour Pb) ou à une valeur cible (pour As, Cd et Ni).

Ces valeurs sont précisées dans le tableau 1 et seront toutes appelées valeurs cibles dans la suite de ce rapport.

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

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

Les concentrations annuelles sont obtenues en moyennant les résultats de mesure réalisés 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 trois autres éléments. Cette incertitude est applicable sur une mesure individuelle dans le domaine de concentration des valeurs cibles.

En France, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) réalisent les prélèvements et sous-traitent pour la plupart la préparation des échantillons et leurs analyses à des laboratoires. Actuellement, on compte une dizaine de laboratoires travaillant avec les AASQA. Afin de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats produits, et à la suite de travaux similaires effectués en 2003, 2004, 2005 et 2007, un exercice de comparaison inter-laboratoires a été réalisé dans le courant de l'année 2009. Ce rapport décrit cette opération en abordant les points suivants :

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

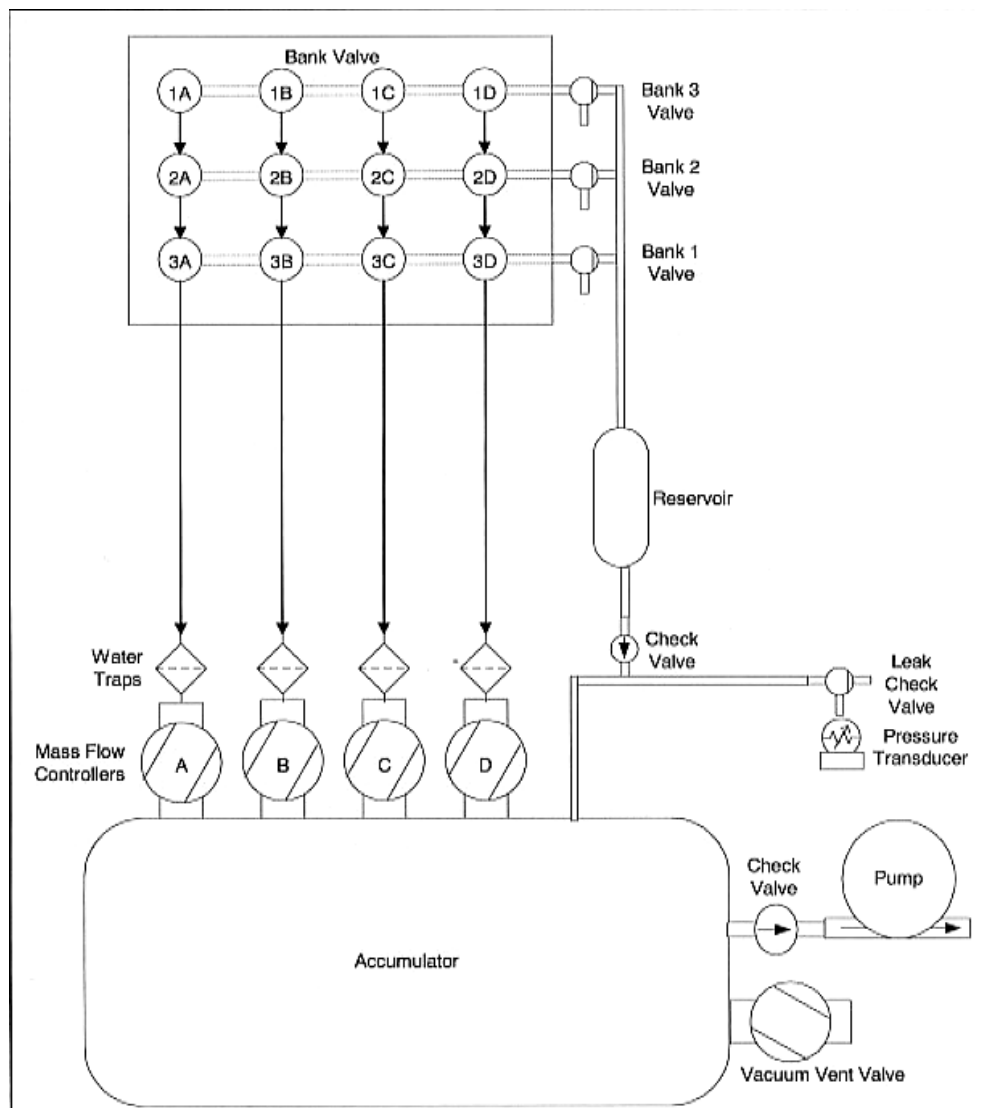
2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

2.1 Principe de préparation des échantillons de particules

La fraction 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 (trois semaines équivalentes à une semaine en continu). Lors de l'exercice de comparaison inter-laboratoires, un filtre de chacun des trois groupes de prélèvement a été conservé et analysé à l'Ecole des Mines de manière à établir une traçabilité de l'homogénéité des filtres.

2.2 Description du système de prélèvement

Le préleveur est un système fabriqué par Rupprecht et Patashnick (modèle Speciation 2300). Le graphique 1 présente son schéma fluide. Il possède douze canaux de prélèvement (numérotés de 1A à 3D). Sur chaque canal, il est possible d'adapter une cartouche comprenant un porte-filtre et un impacteur de diamètre de coupure égal à $10\ \mu\text{m}$ et fonctionnant à un débit nominal de $16,9\ \text{L/mn}$. 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, le prélèvement n'étant 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 (se reporter au rapport LCSQA 2003 et 2004 pour les détails méthodologiques).

Afin de contrôler l'homogénéité des filtres entre les différents groupes, mais aussi au sein d'un même groupe, nous avons prélevé des séries de douze filtres que nous avons analysés par ICP-MS après une mise en solution par minéralisateur micro-ondes (milieu fermé) à l'aide d'un mélange acide nitrique / eau oxygénée (EN 14902). Ces essais avaient été réalisés sur deux médias différents : des membranes en nitrate de cellulose et des filtres en fibre de quartz (QMA).

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

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

Cette opération de contrôle d'homogénéité des échantillons prélevés nous a permis d'estimer un ordre de grandeur de l'incertitude liée à la non-homogénéité des filtres, confirmé par la suite (inférieure à 8% pour l'As, Cd, Ni et Pb).

2.3.1 Prélèvements sur filtres de quartz avec un débit nominal de 16,7 L/mn

D'autres essais, réalisés en 2005, ont porté sur des filtres en fibre de quartz QAT-UP (Pall) au lieu de QMA (Whatman) et pour un débit nominal de 16,7 L/mn (contre 10 L/mn précédemment) afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la qualité du filtre et du débit lié au changement de tête de prélèvement sur la répétabilité. Deux prélèvements ont été réalisés sur filtres en fibre de quartz (Pall QAT-UP). Les durées de prélèvements ont été de 21 jours, ce qui correspond à un volume d'air de 170 m³ par filtre, comparable à un échantillon hebdomadaire collecté par les AASQA. Le protocole de minéralisation et d'analyse ainsi que le traitement des données sont les mêmes que précédemment.

Tableau 2 : Répétabilité relative sur filtres en fibre de quartz QAT-UP pour un débit de 16,7 L/mn (exprimée en %)

	Prél. 1	Prél. 2
As	10,1	14,3
Cd	9,9	16,2
Pb	7	9,5
Ni	26	11,1

Les répétabilités relatives ainsi obtenues sont en accord avec celles estimées avec les filtres en nitrate de cellulose ou en quartz mais pour des débits de 10 L/mn. Les incertitudes pour le Ni peuvent parfois être plus élevées du fait des quantités assez importantes et variables de ce métal dans les filtres vierges.

2.3.2 Conclusion

Afin de les rendre plus comparables, les répétabilités associées aux filtres en nitrate de cellulose et en fibre de quartz (QMA et QAT-UP) ont été transformées en valeur absolue (ng/filtre), puis moyennées. Elles sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Comparaison de la répétabilité moyenne sur filtres en nitrate de cellulose et en fibre de quartz prélevés à différents débits (ng/filtre)

	Filtres en fibre de quartz 10 L/mn	Filtres en nitrate de cellulose 10 L/mn	Filtres en fibre de quartz 16,7 L/mn
As	5	2,5	4,7
Cd	4,2	2	3,2
Pb	156,3	62,2	64,4
Ni	47,6	8,7	20,6

La répétabilité sur les filtres en fibre de quartz est plus élevée que pour les filtres en nitrate de cellulose, sans doute liée à l'influence de la quantité et de l'homogénéité des traces métalliques présentes dans les filtres vierges.

L'homogénéité des métaux mesurés sur filtres en fibre de quartz reste toutefois acceptable par rapport aux objectifs de qualité fixés par les directives européennes. Pour l'essai sur filtre en quartz QAT-UP avec un débit nominal de 16,7 L/mn, les écarts dus à la répétabilité sur les mesures réalisées sur filtres en fibre de quartz restent inférieurs à 5 % de la quantité de métaux qui serait collectée dans 24 m³ d'air (volume prélevé en 24 h avec un préleveur LVS) dont les concentrations métalliques seraient égales à la valeur limite (Pb) et aux valeurs cibles (As, Cd, Ni).

Nous avons donc sélectionné les filtres en fibre de quartz QAT-UP (couramment employés par les AASQA) pour réaliser les échantillons de la comparaison 2009.

2.4 Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison

Quatre séries de prélèvements ont été réalisées afin de fournir les échantillons de l'exercice de comparaison. Chaque laboratoire a reçu quatre filtres chargés de particules ainsi que 10 filtres vierges afin qu'ils puissent déterminer leurs limites de détection et de quantification méthodologique. La durée de prélèvement pour chaque

série de filtre a été de 21 jours, correspondant à un volume d'air prélevé d'environ 165 à 170 m³ par filtre. Les teneurs en métaux sont représentatives de celles d'un site urbain de fond.

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

Les trois filtres analysés à l'Ecole des Mines ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé selon la norme EN 14902. Les résultats obtenus sont exprimés dans les tableaux 4 à 7. Chaque tableau présente les concentrations en un élément. Chaque ligne correspond à un prélèvement. Les résultats présentés sont exprimés après soustraction des concentrations obtenues lors de l'analyse de filtres vierges. Les trois premières colonnes présentent les résultats d'analyses en ng/filtre. Les colonnes suivantes montrent 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 élargies à l'aide du coefficient de Student bilatéral ($t = 4,3$) avec un risque $\alpha = 5\%$.

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

	Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	0,8	129	122	131	127	3,6	20
Prélèv. 2	1,5	257	249	243	249	2,8	30
Prélèv. 3	1,1	186	209	190	195	6,1	52
Prélèv. 4	0,7	118	110	106	111	5,7	27

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

	Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	0,4	59	57	62	59	3,8	10
Prélèv. 2	0,6	95	93	96	95	1,8	7
Prélèv. 3	0,5	83	92	81	85	6,5	24
Prélèv. 4	0,3	57	46	49	51	11,0	24

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

	Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	2,0	327	333	336	332	1,4	20
Prélèv. 2	2,8	459	477	443	460	3,7	73
Prélèv. 3	3,1	505	557	520	527	5,1	116
Prélèv. 4	2,5	412	413	403	410	1,4	24

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

	Concentration ambiante ng/m ³	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	10,8	1795	1766	1798	1787	1,0	75
Prélèv. 2	22,2	3766	3604	3668	3680	2,2	351
Prélèv. 3	18,4	3124	3327	3029	3160	4,8	655
Prélèv. 4	8,9	1515	1450	1480	1482	2,2	139

Les résultats obtenus en termes d'homogénéité sont satisfaisants :

- les écarts de concentrations entre les différents groupes sont faibles,
- le coefficient de variation moyen obtenu pour chaque élément (globalement <6%) est similaire à celui observé lors des tests effectués les années précédentes.

2.5 Filtres pour la solution étalon de l'exercice de comparaison

Pour simuler une analyse réelle, cette solution a résulté de la minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières issues de filtres impactés (atmosphère urbaine). Deux prélèvements successifs de 12 filtres en fibre de quartz (QAT-UP) à l'aide d'un Partisol 2300 ont été effectués. Les 24 filtres ont été envoyés au LNE pour minéralisation puis analyse. Les analyses obtenues par ICP-MS ont été réalisées par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajouts dosés (As).

Une première analyse a conduit le LNE à doper légèrement la solution finale afin de respecter les valeurs préalablement fixées pour ces quatre métaux. Un litre de solution acidifiée à 4% en acide nitrique a ainsi été préparé puis réparti dans des flacons en polypropylène Nalgène de 125mL afin d'être transmis aux laboratoires.

2.6 Préparation de la solution synthétique de l'exercice de comparaison

De l'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée par de l'acide nitrique à 3 % a été dopée par des ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté. Un litre de solution a ainsi été préparé puis réparti dans des flacons en polypropylène Nalgène de 125 mL afin d'être transmis aux laboratoires participants.

3 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Dix laboratoires (y compris l'Ecole des Mines de Douai) ont participé à l'exercice de comparaison 2009. Ce chapitre donne un bref aperçu des techniques et méthodes qu'ils utilisent et des performances analytiques affichées en termes de limites de détection définies ci-dessous.

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

La limite de quantification méthodologique (LQm) est définie comme neuf fois l'écart-type de l'analyse moyenne de dix minéralisations de filtres vierges en quartz issues du même lot que les échantillons.

3.1 IANESCO Chimie

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

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée, eau ultrapure (5 :1 :3)

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	0,7	0,5	153	5,7
LDa (ng/L)	1,9	1,1	2,8	2,9

3.2 Atmo Picardie

Associé aux AASQA : Atmo Picardie

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse : Absorption atomique four graphite

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	27	14	120	135
LDa (ng/L)	1127	69	695	102

3.3 Carso LSEHL

Associé aux AASQA : Air Languedoc Roussillon, Coparly, Atmo Nord-Pas de calais

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	4,1	3,0	86	16
LDa (ng/L)	12	8	113	0

3.4 TERA Environnement

Associé aux AASQA : contacts avec ORAMIP

Type de chauffage : Glass pipe + godet quartz (sous vide)

Mélange acide : acide nitrique, acide chlorhydrique

Technique d'analyse : ICP-MS (DRC pour As)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	29	162	31	19
LDa (ng/L)	27	1,6	2,2	0,7

3.5 LUBW (ex UMEG)

Associé aux AASQA : Bundesland Baden-Wurttemberg

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

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

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	4,7	4,8	363,8	25,4
LDa (ng/L)	14,5	3,2	5,4	3,3

3.6 Laboratoire ANTELLIS

Associé aux AASQA :

Type de chauffage : Réacteur Téflon sur plaque chauffante

LCSQA – Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement

LCSQA – Laboratoire national de métrologie et d'essais

Mélange acide : acide nitrique, acide fluorhydrique, eau oxygénée
 Technique d'analyse : ICP-MS (cellule de collision pour As et Ni)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	10,3	1,2	58	42
LDa (ng/L)	26	2,5	16	14

3.7 Laboratoire de Rouen

Associé aux AASQA : Air Normand, ATMOSF'air Bourgogne

Type de chauffage : Blocs chauffants milieu ouvert sous hotte

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

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

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

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	1,2	2,6	26	8,6
LDa (ng/L)	35	61	215	200

3.8 Laboratoires des Pyrénées:

Associé aux AASQA : AIRAQ

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	18	13	242	71
LDa (ng/L)	250	73	311	550

3.9 MicroPolluants Technologie

Associé aux AASQA : Atmo Lorraine Nord, AIRLOR, ATMO Champagne Ardennes, LIG'AIR, ATMO Franche Comté, AIR BREIZH

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse ICP-MS avec cellule de collision

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	8,8	2,7	180	12
LDa (ng/L)	6,9	1,4	34	3,3

3.10 Ecole des Mines de Douai

Type de chauffage : Micro-ondes, milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	0,3	0,3	48	2,5
LDa (ng/L)	2,1	0,3	4,1	1,0

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

4 RESULTATS DE LA COMPARAISON

4.1 Présentation des résultats sur filtres

4.1.1 Analyse des filtres vierges

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

Tableau 8 : Concentrations moyennes en métaux dans les filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
As	17,0	11,9	4,2	1,9	0,22	-9,6	-0,92	1,2	10,0	0,03
Cd	1,1	1,0	0,80	3,7	0,06	-1,7	-0,30	2,62	11,3	0,04
Ni	74,4	98,5	74,8	681,2	32,5	43,4	30,6	26,3	12,5	18,3
Pb	61,4	37,2	22,7	20,9	0,93	-6,9	0,84	8,6	3,4	0,59

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

Sept laboratoires obtiennent des valeurs moyennes de blancs inférieures à leurs LDm pour le Cd, six pour le Pb, cinq pour l'As et seulement deux pour le Ni. Cela reflète les difficultés plus importantes rencontrées par quelques laboratoires, notamment pour certains éléments.

Toutefois, les valeurs de blancs sont pour la plupart, largement inférieures aux teneurs en éléments contenues dans les filtres impactés. Seul un laboratoire (L4) présente des valeurs de blancs en Ni pouvant poser problèmes au regard des concentrations à mesurer dans les échantillons. En effet, elles sont supérieures à la LQm exigée (voir tableau 9) ce qui, selon les conditions définies par le guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant (LCSQA 2007/2), nécessite d'identifier puis d'éliminer la source de contamination.

Les différences de concentrations métalliques mesurées dans les filtres vierges nous conduiront par la suite à considérer les résultats sur les échantillons de poussières en utilisant les concentrations corrigées après soustraction des teneurs moyennes des filtres vierges, lorsque ces dernières sont détectables (supérieures à la LQm).

4.1.2 Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique

Les limites de détection basées sur la mesure répétée des dix filtres vierges en quartz sont très variables en fonction des méthodes de minéralisation et d'analyse, de la qualité des réactifs, des conditions opératoires et de l'expérience de l'analyste. Elles sont généralement inférieures d'un facteur 10 ou plus, aux limites de détection préconisées par la norme EN 14902 (10% de la valeur cible ou limite). De ce fait, il était facilement envisageable d'obtenir de la part des principaux laboratoires prestataires des LDm et donc des LQm plus basses que celles requises par la norme. Il a ainsi été défini dans le cadre du GT national « Polluants de la 4^{ème} directive fille et plomb » d'exiger des LDm et LQm plus faibles qui permettraient de limiter le nombre de valeurs mesurées non quantifiables lorsque très faibles.

Tableau 9 : Limites de détection et de quantification méthodologiques exigibles issues du rapport LCSQA suite au GT« Polluants de la 4^{ème} directive fille et plomb »

	As	Cd	Ni	Pb
LD méthode (ng/m³)	0.06	0.05	0.40	0.30
LD méthode (ng/filtre)	10	8	65	50
LQuantification (ng/filtre)	30	25	200	150

Des explications plus détaillées à ce sujet sont disponibles dans le guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant (LCSQA 2007 2/2).

Tableau 10 : Limites de quantification méthodologiques en 2009 (ng/filtre)

LQm ng/filtre	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
As	26,8	17,7	10,3	4,7	0,7	8,8	4,1	5,1	29,5	0,3	10,8	10,5
Cd	14,4	13,5	1,2	4,8	0,5	2,7	3,0	11,8	162,0	0,3	21,4	49,7
Ni	119,6	242,1	58,4	363,8	153,0	179,9	86,0	62,5	30,8	48,2	134,4	104,5
Pb	135,0	71,0	41,8	25,4	5,7	11,6	16,0	43,8	18,9	2,5	37,2	40,2

Le laboratoire L9 obtient une LQm en Cd très supérieure (en rouge) à la LQm exigée (25 ng/filtre) du fait de deux filtres vierges visiblement très contaminés parmi les 10 filtres analysés.

Les laboratoires L2 et L4 obtiennent une LQm en Ni supérieure à la valeur exigée par le guide technique LCSQA liée dans les deux cas à des teneurs fortes et variables dans les filtres vierges. Ce problème semble a priori, dû pour l'un à la méthode de minéralisation utilisant le mélange HNO₃/HF et pour l'autre, à une mauvaise maîtrise de la contamination en Ni ou des interférences lors de l'analyse par ICP-MS.

4.1.3 Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération

L'une des sources importantes d'incertitude de mesure est liée à la mise en solution des particules qui doit être quantitative (100±10% pour Cd et Pb et 100±15% pour As et Ni). Cependant, selon la méthode mise en œuvre (four micro-onde, plaques ou blocs chauffants, milieu ouvert ou fermé, ...) et le type de MRC utilisé, les résultats peuvent varier considérablement. Lors de cette intercomparaison, les NIST 1648 (poussière urbaine) et NIST 2584 (poussière air intérieur), le NIES-8 (émission de véhicules), le BCR 38 (poussière de charbon) et des filtres dopés ont été minéralisés

selon le protocole et le MRC habituel de chaque laboratoire. Les filtres dopés et le NIES-8 semblent produire les moins bons résultats (en rouge), soit du fait d'une méthode de minéralisation peut-être mal contrôlée (L9), soit parce que le NIES-8 est plus chargé en matière organique, ce qui rend plus difficile la pesée du matériau et la mise en solution des métaux.

Tableau 11 : Taux de récupération moyen obtenu pour 10 MRC analysés par chaque laboratoire (%)

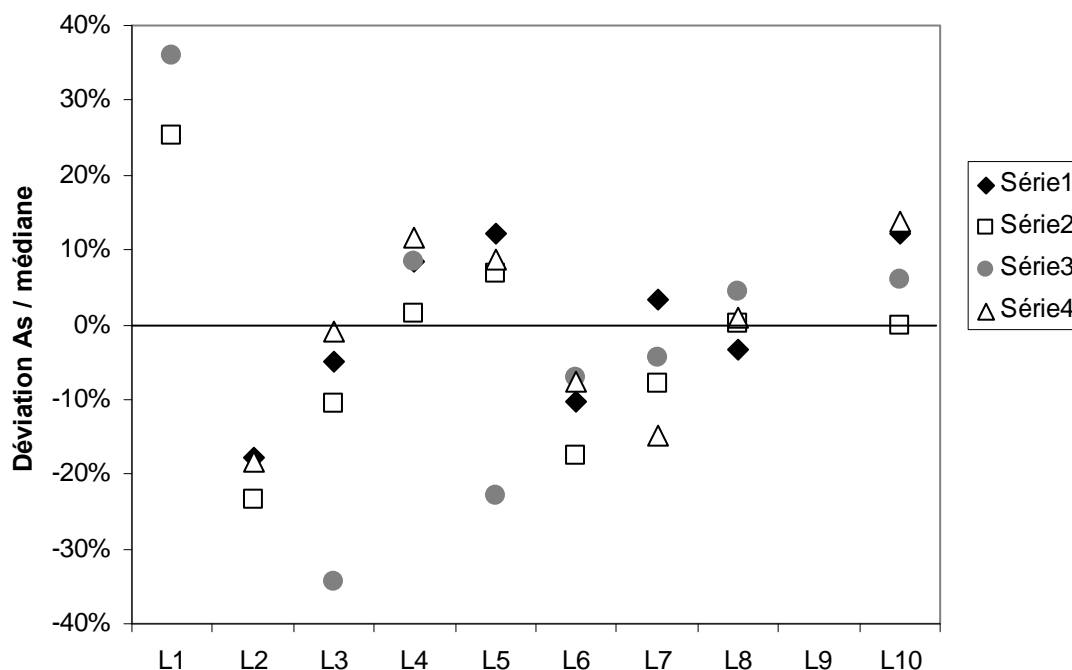
Taux %	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
MRC	NIES-8	NIST 2584	NIST 1648	BCR 38	NIES-8	NIES-8	NIST 1648	NIST 1648	Filtres dopés	NIST 1648
As	112,0	95,7	109,4	103,2	115,2	115,7	99,0	96,7	148,1	109,9
Cd	105,7	97,3	105,1	103,0	90,9	85,4	90,8	94,3	129,6	106,7
Ni	86,2	104,5	99,5	98,2	82,8	115,2	91,2	89,3	127,5	94,1
Pb	103,9	92,2	100,5	98,4	94,6	109,6	90,6	91,1	74,9	96,6

4.1.4 Analyse des filtres chargés

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

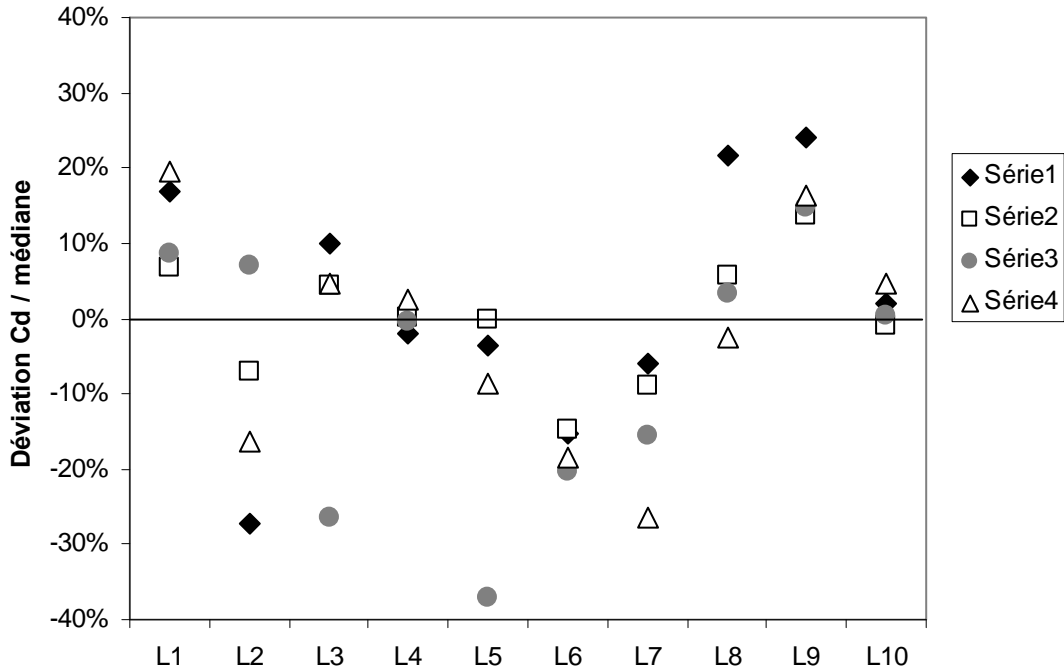
4.1.4.1 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane

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

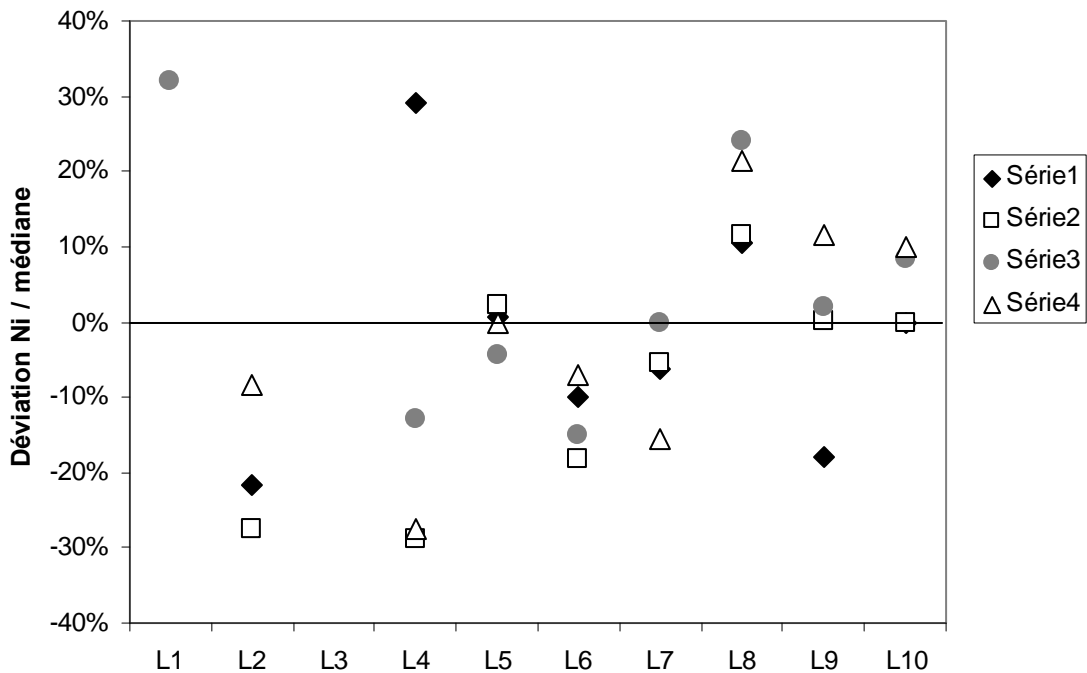


Graphique 2 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – As

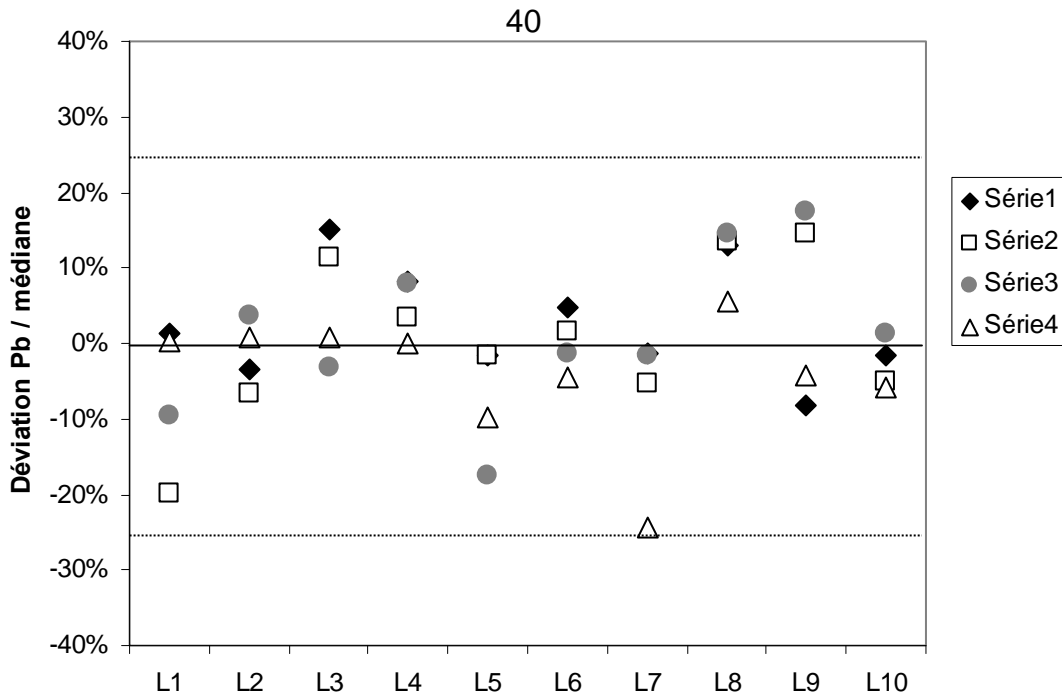
On remarque que les laboratoires L1, L2 et L9 présentent respectivement 2, 1 et 4 échantillons en As en dehors du critère de qualité de 40% (valeurs hors graphe). Ces trois laboratoires obtiennent les LQm les plus élevées en As bien qu'elles soient très en dessous des teneurs en As des échantillons et inférieures à la LQm exigée.



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



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



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

Concernant le Cd et Pb, l'ensemble des laboratoires présentent des résultats compris dans la gamme des critères de qualité (25 % pour le Pb et 40 % pour Cd) définis par rapport aux valeurs cibles de la 4^{ième} Directive fille. A noter que pour le Ni par contre, les laboratoires L1, L2 et L3 obtiennent des valeurs en dehors du critère de qualité de 40% pour 3, 1 et 4 échantillons respectivement. Ceci peut sans doute être attribué à des valeurs de blancs mal contrôlés et des LQm parfois trop fortes.

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

4.1.4.2 Analyse sous forme de Z-score

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

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

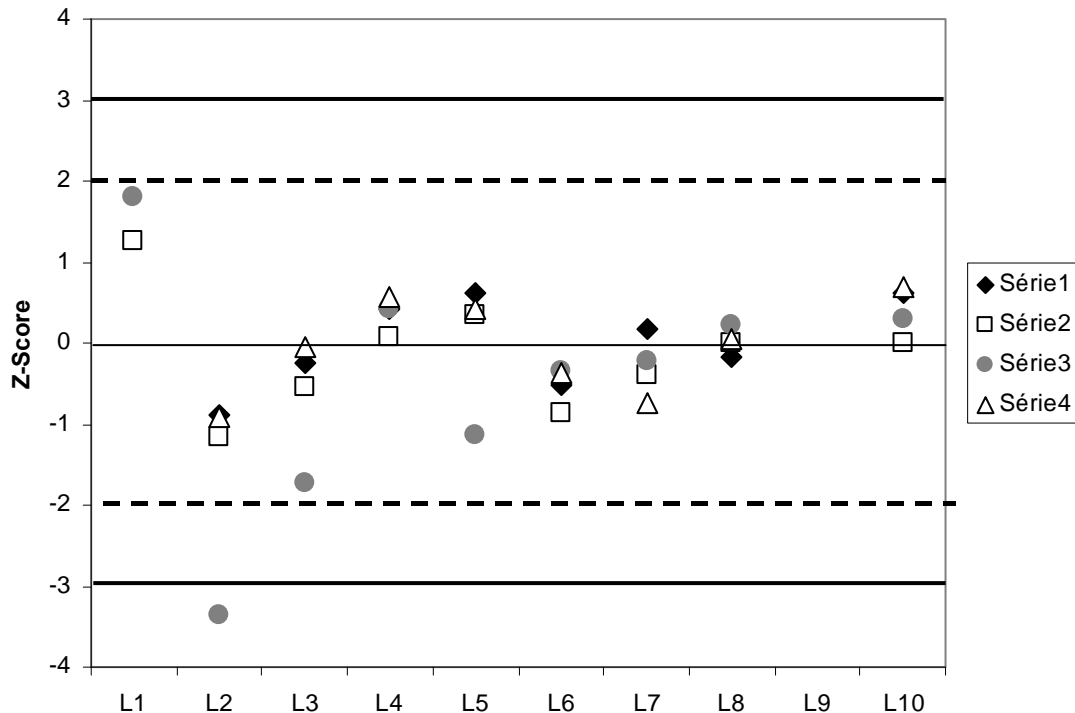
- où Z est le résultat transformé,
 X_{LAB} est le résultat du laboratoire,
 X_{REF} est la valeur de référence ou encore l'estimation de la valeur vraie,
 S est l'unité d'écart qui est une estimation de l'écart-type associé à l'incertitude sur les mesures

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

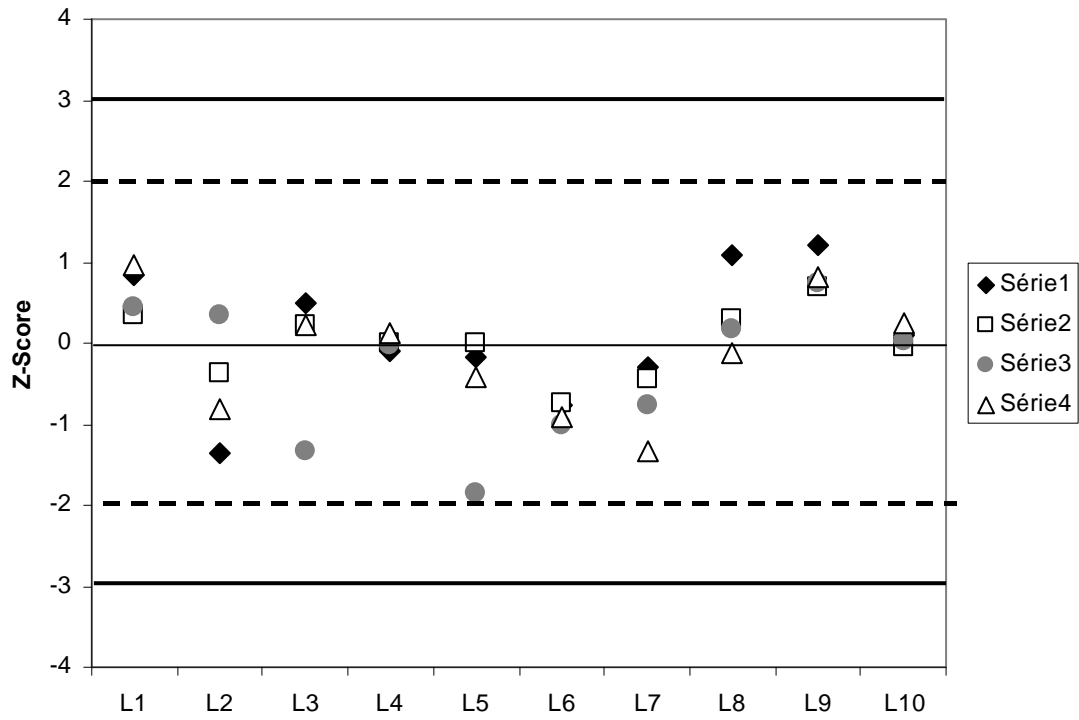
Pour exploiter les résultats de cet exercice, nous avons choisi d'estimer la valeur vraie (X_{REF}) à l'aide de la médiane des résultats de l'ensemble des laboratoires participants. L'unité d'écart (S) a été estimée sur la base des valeurs d'incertitude retenues par les directives européennes, à savoir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

Avant d'effectuer un calcul du Z-score, un test de Grubbs a été réalisé afin d'identifier d'éventuelles valeurs aberrantes par rapport à une distribution normale. Pour l'As, les valeurs du laboratoire L9 ont été écartées ainsi que 2 valeurs du laboratoire L1. Pour le Ni, les valeurs du laboratoire L3 ont été éliminées. Pour le Pb, seule une valeur du laboratoire L7 a été identifiée comme aberrante alors qu'aucune valeur n'a été retirée pour le Cd.

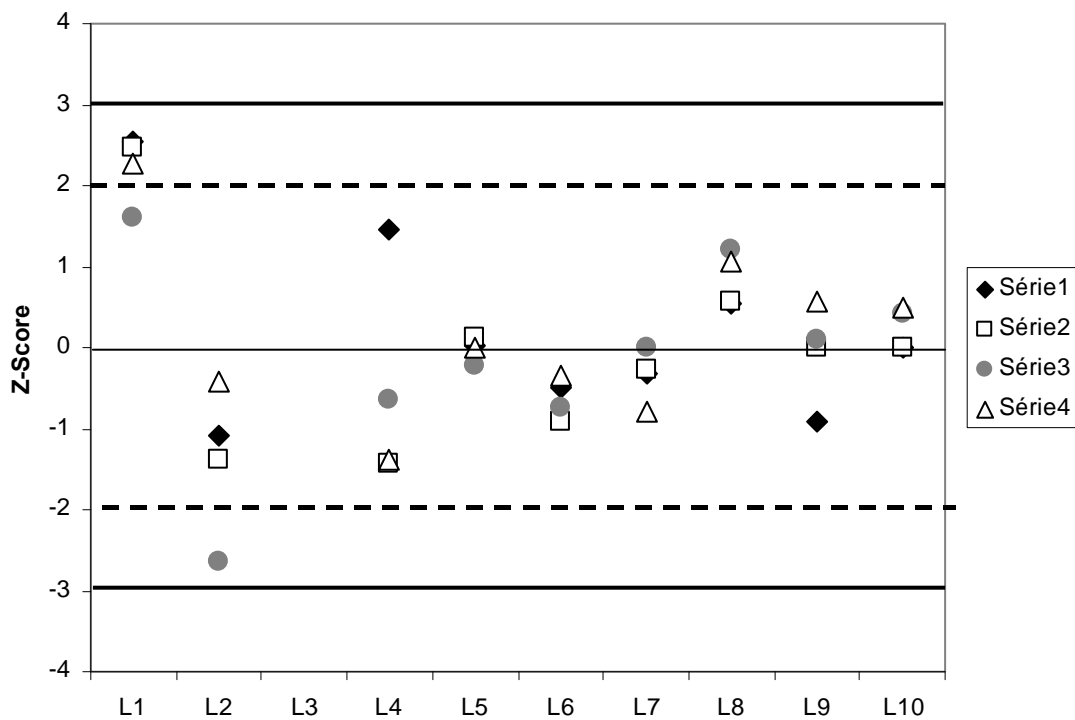
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 6 à 9 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



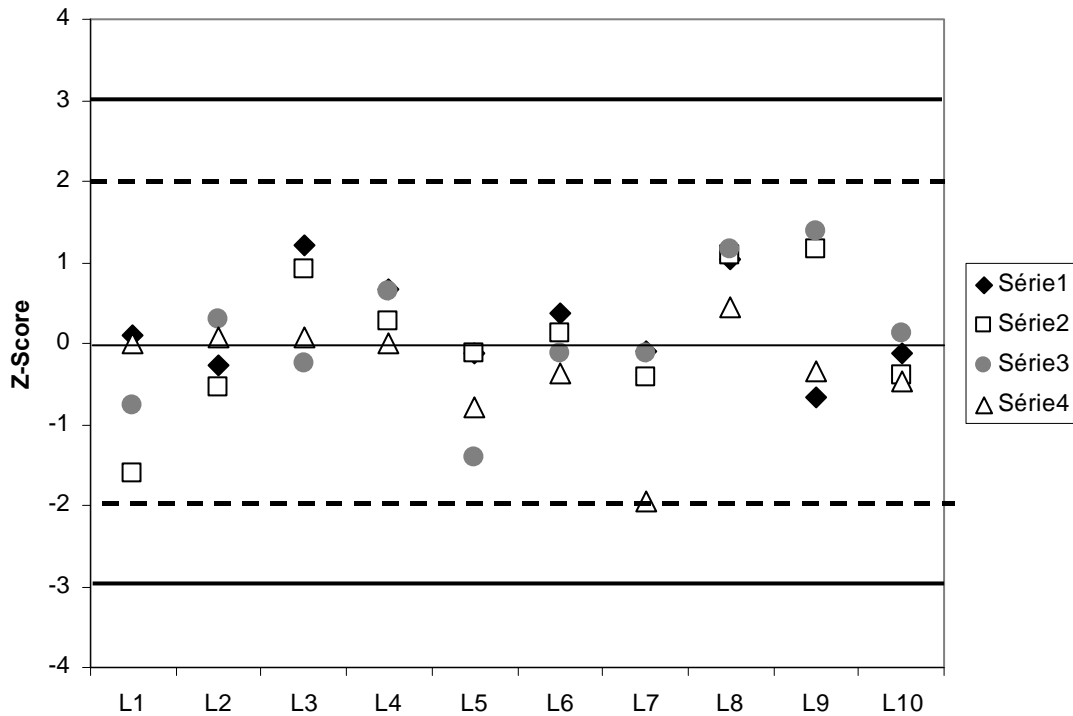
Graphique 6 : Z-scores des laboratoires – As



Graphique 7 : Z-scores des laboratoires – Cd



Graphique 8 : Z-scores des laboratoires – Ni



Graphique 9 : Z-scores des laboratoires – Pb

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

Laboratoire L1 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour le Cd et le Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, 1 valeur se situe dans l'intervalle [-2, 2] et 3 valeurs se situent dans l'intervalle [2, 3] et sont donc considérées comme acceptables. Pour l'As, 2 valeurs se trouvent en dehors de l'intervalle [-3, 3] et sont donc considérées comme non satisfaisantes.

Laboratoire L2 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour le Cd et le Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, 3 valeurs se situent dans l'intervalle [-2, 2] et 1 valeur se situe dans l'intervalle [-2, -3] considérées comme acceptables. Pour l'As, 3 valeurs se trouvent dans l'intervalle [-2, 2] mais une valeur sort de l'intervalle [-3, 3] et se trouve donc considérée comme non satisfaisante.

Laboratoire L3 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour le Cd, As et le Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, toutes les valeurs se situent en dehors de l'intervalle [-3, 3] indiquant que le processus d'analyse n'est pas satisfaisant pour cet élément.

Laboratoire L4 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration. On peut noter que les blancs de filtres en Ni très élevés auraient dû nous conduire à éliminer ces valeurs (selon les prescriptions du guide technique LCSQA) mais la soustraction du blanc moyen a permis de compenser ce biais.

Laboratoire L5 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 6 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. 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 pour les 4 éléments. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 8 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. 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 pour le Cd, Ni et Pb. Pour ces 3 éléments, le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration. Pour l'As, les 4 valeurs se trouvent en dehors de l'intervalle [-3, 3] et sont donc considérées comme non satisfaisantes.

Laboratoire 10 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

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

4.2 Présentation des résultats pour la solution étalon

4.2.1 Principe des essais

Afin d'évaluer les incertitudes liées à la partie mesure proprement dite, le LNE a eu en charge de produire deux solutions certifiées en As, Cd, Ni et Pb, l'une résultante de la minéralisation de filtres impactés avec des teneurs correspondantes à ≈ 10 % des valeurs cibles de la directive pour un prélèvement hebdomadaire (identification de l'échantillon : Ech 4) et l'autre synthétique (identification de l'échantillon : Ech 3), dopée en ces 4 éléments avec des teneurs ≈ 10 fois plus faibles que les valeurs de la solution de minéralisation (Ech 4).

4.2.2 Détermination des valeurs de référence des solutions étalons

Solution de minéralisation (Ech 4) :

Pour simuler au mieux une analyse réelle, cette solution a résulté de la minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières contenues sur une vingtaine de filtres en quartz impactés (atmosphère urbaine).

Une première analyse nous a conduits à doper légèrement la solution finale afin de respecter les valeurs cibles fixées par l'EMD pour ces quatre métaux. Un litre de solution a ainsi été préparé, puis réparti dans des flacons en polypropylène Nalgène.

Solution synthétique (Ech 3) :

De l'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée par de l'acide nitrique à 2 % a été dopée par des ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté. Un litre de solution a ainsi été préparé puis réparti dans des flacons en polypropylène Nalgène.

Les valeurs de référence (tableau 11) ont été déterminées sur chaque lot de 1 litre. La dilution isotopique par ICP/MS a été mise en œuvre pour l'analyse du cadmium, du nickel et du plomb et la méthode des ajouts dosés pour celle de l'arsenic. Ces deux méthodes ont été décrites dans un précédent rapport d'activité LCSQA de 2005.

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

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

Tableau 11: Valeurs de référence LNE pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb dans les solutions étalons

Elément	As	Cd	Ni	Pb
Solution de minéralisation (Ech 4) Valeur de référence en µg/l	2,41 ± 0,15	1,624 ± 0,037	22,39 ± 0,42	224 ± 4
Solution synthétique (Ech 3) Valeur de référence en µg/l	0,306 ± 0,016	0,268 ± 0,004	1,682 ± 0,022	26,61 ± 0,50

4.2.3 Résultats de la comparaison interlaboratoires

4.2.3.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires

Dix laboratoires ont participé à cette campagne. Deux techniques instrumentales ont été utilisées : sept ont utilisé la spectrométrie de masse (ICP/MS) et trois l'absorption atomique four (GF-AAS). La proportion des laboratoires utilisant la spectrométrie de masse par ICP est en progression par rapport aux campagnes précédentes de 2005 et de 2007.

4.2.3.2 Détermination de la reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2)

Les laboratoires ont tous effectué les analyses avec 3 répétitions et sur un seul cycle. Les résultats communiqués représentent les moyennes de ces trois réplicats. Il n'y aura donc pas d'information sur la répétabilité intra laboratoire.

La moyenne générale, m , est la moyenne des moyennes de tous les laboratoires. Les écarts-types de reproductibilité (S_R) s'expriment à partir des équations suivantes :

$$S_R = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_p (\bar{y}_i - m)^2}$$

avec p = nombre de laboratoires après les tests de Cochran et Grubbs. Un seul laboratoire, L9, a été éliminé pour ses valeurs aberrantes en arsenic dans les solutions étalons (Ech 3) et (Ech 4).

La limite de reproductibilité, R , représente la valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence de deux résultats d'essais obtenus dans des conditions de reproductibilité : $R = 2,8 \times S_R$

Solution synthétique (Ech 3)

Tableau 12 : Résultats obtenus sur la solution synthétique (Ech 3) – traitement statistique selon la norme 5725-2

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m ($\mu\text{g/l}$)	Ecart type de reproductibilité S_R	R	Lim - inf	Lim - sup	Nb moyennes en dehors
As	9	0,336	0,050	0,14	0,196	0,476	0
Cd	10	0,293	0,046	0,13	0,166	0,421	0
Ni	10	1,58	0,26	0,74	0,841	2,314	0
Pb	10	26	3	7	19	33	0

Solution de minéralisation, (Ech 4)

Tableau 13: Résultats obtenus sur la solution de minéralisation (Ech 4) – traitement statistique selon la norme 5725-2

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m ($\mu\text{g/l}$)	Ecart type reproductibilité S_R	R	Lim - inf	Lim - sup	Nb moyennes en dehors
As	9	2,32	0,39	1,10	1,22	3,42	0
Cd	10	1,91	0,18	0,13	1,41	2,41	0
Ni	10	23	1	3	20	26	0
Pb	10	213	22	61	151	274	0

Hormis les valeurs d'arsenic du laboratoire L9 qui ont été éliminées, les moyennes de l'ensemble des laboratoires sont comprises dans les limites inférieures et supérieures de reproductibilité, $\text{Lim} \pm R$.

La reproductibilité inter laboratoires S_R est voisine de 15 % relatif pour le dosage des quatre éléments de la solution synthétique (Ech 3) et de 4 à 15 % relatif dans la solution de minéralisation (Ech 4).

4.2.3.3 Comparaison aux valeurs de référence LNE

Les moyennes et les incertitudes-types, S_R , de l'ensemble des laboratoires sont comparées aux valeurs de référence du LNE. Des écarts normalisés sont calculés pour les dosages des quatre éléments dans la solution synthétique (Ech 3) et la solution de minéralisation (Ech 4) (cf. tableaux 10 et 11).

L'écart normalisé se détermine par l'équation suivante :

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

L'écart normalisé doit être ≤ 2 pour que les deux moyennes ne soient pas significativement différentes.

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

$$u_{lab} = \sqrt{\frac{S_R^2}{p}}$$

avec p = nombre de laboratoires participants.

Tableau 14 : Valeurs des écarts normalisés pour la solution synthétique (Ech 3)

Elément	Arsenic (µg/l)		Cadmium (µg/l)		Nickel (µg/l)		Plomb (µg/l)	
	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE
Ech 3								
Moyenne	0,336	0,306	0,293	0,268	1,577	1,682	26,34	26,61
Incertitude type	0,016	0,008	0,014	0,002	0,083	0,011	0,82	0,025
Ecart normalisé	$E_N = 1,68$		$E_N = 1,74$		$E_N = 1,25$		$E_N = 0,33$	

Tableau 15 : Valeurs des écarts normalisés pour la solution de minéralisation (Ech 4)

Elément	Arsenic (µg/l)		Cadmium (µg/l)		Nickel (µg/l)		Plomb (µg/l)	
	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE
Ech 4								
Moyenne	2, 32	2,410	1, 909	1, 624	23, 30	22, 39	213	224
Incertitude type	0,12	0, 076	0, 056	0, 019	0, 33	0, 21	7	2
Ecart normalisé	$E_N = 0,6$		<u>$E_N = 5$</u>		<u>$E_N = 2,3$</u>		$E_N = 1,6$	

Pour la solution synthétique (Ech 3), il n'y a pas de différences significatives entre les valeurs des laboratoires et les valeurs de référence fournies par le LNE quel que soit l'élément, $E_N < 2$ (avec un niveau de confiance de 95 %). On peut donc conclure à l'absence de biais. En revanche sur la solution de minéralisation (Ech 4) on note un écart significatif pour le dosage du cadmium en raison d'un biais par excès des laboratoires. Pour le nickel par contre, la cause d'un $E_N > 2$ n'a pu être explicitée.

Les dispersions relatives des laboratoires par rapport aux références LNE sont indiquées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : écarts relatifs des valeurs des laboratoires par rapport aux valeurs de référence LNE

Laboratoires	As (%)		Cd (%)		Ni (%)		Pb (%)	
	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4
L1	+ 21	- 25	+ 15	+18	- 9	+ 5	- 8	- 26
L2	+ 28	- 26	+ 45	+ 27	- 12	0	- 13	- 9
L3	- 11	- 12	- 3	+ 6	+ 5	0	+ 3	+ 2
L4	+ 8	+ 10	+ 3	+ 21	- 12	+ 5	+ 12	+ 3
L5	+ 37	+ 25	+ 27	+ 28	+ 10	+ 9	- 2	- 5
L6	+ 4	+ 3	+ 8	+ 16	+ 7	+ 10	- 4	- 3
L7	- 6	- 2	- 8	+ 3	- 25	- 4	- 9	- 5
L8	+ 11	+ 1	- 9	+ 12	- 35	+ 6	- 3	- 12
L9	+ 161	+ 268	+ 17	+ 38	+ 13	+ 9	+ 19	+ 11
L10	- 4	- 7	- 1	+ 8	- 4	+ 1	- 6	- 7

Les écarts relatifs sont plus importants sur les déterminations de l'arsenic et du cadmium ce qui est normal en raison des faibles teneurs dosées. De plus, ces valeurs confirment le biais par excès de l'ensemble des laboratoires constaté sur le dosage du cadmium dans la solution de minéralisation (Ech 4).

4.2.3.4 Conclusions

L'absence des valeurs individuelles pour les trois réplicats n'a pas permis d'apprécier la répétabilité des laboratoires. La reproductibilité inter laboratoires a été estimée à environ 15 % par un traitement statistique explicité dans la norme 5725-2. Un

traitement robuste (norme 5725-5) n'aurait pas apporté d'information supplémentaire en regard de la seule valeur aberrante du laboratoire L9 sur le dosage de l'arsenic.

La comparaison aux valeurs de référence LNE obtenues par la méthode primaire de dilution isotopique a mis en évidence un biais par excès (+ 17,5 %) de l'ensemble des laboratoires pour l'analyse du cadmium sur la solution de minéralisation des filtres impactés (Ech 4). Pour les autres éléments, les résultats montrent que la comparaison inter laboratoires s'est déroulée d'une manière satisfaisante.

5 CONCLUSION

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants. Il est intéressant de constater que les 10 laboratoires détectent les éléments Cd et Pb et six laboratoires les éléments As et Ni, présentant 100 % de leurs résultats avec des Z-scores compris entre les valeurs -2 et 2 malgré une diversité de méthodes et de techniques analytiques employées.

Les techniques de chauffage mises en oeuvre dans ces laboratoires sont la plaque chauffante/bloc en milieu ouvert aussi bien que la minéralisation micro-ondes en milieu fermé. Les techniques d'analyse mises en oeuvre sont l'absorption atomique à four graphite et la spectrométrie de masse (ICP-MS avec ou sans DRC) et les acides utilisés, l'eau régale, le mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène, ainsi que le mélange acide nitrique / acide fluorhydrique. On observe une augmentation de la part des laboratoires utilisant la technique ICP-MS.

Parmi les difficultés rencontrées, le laboratoire L1 obtient des Z-scores acceptables pour le Ni (intervalle [2, 3]) mais non satisfaisants pour l'As (hors intervalle [-3, 3]). Les relativement fortes valeurs de blancs de filtre et de LQm en As semblent indiquer un problème de contamination peut-être lié à la méthode analytique (GF-AAS).

Le laboratoire L2 obtient des Z-scores acceptables pour le Ni (1 échantillon dans l'intervalle [2, 3]) mais non satisfaisants pour l'As (1 échantillon hors intervalle [-3, 3]). Une LQm trop élevée en Ni et des blancs de filtres un peu forts en As et Ni sont sans doute à l'origine de ce problème.

Le laboratoire L3 obtient des Z-scores non satisfaisants pour le Ni (4 échantillons hors intervalle [-3, 3]). Des blancs de filtres un peu forts en Ni sont sans doute à l'origine de ce problème.

Le laboratoire L9 obtient des Z-scores non satisfaisants pour l'As (4 échantillons hors intervalle [-3, 3]). Des blancs de filtres et une LQm un peu forts en As reflètent sans doute un problème de contamination durant la minéralisation ou une mauvaise maîtrise de l'outil analytique (ICP-MS avec DRC).

Les résultats obtenus sur les solutions étalons Ech 3 (solution synthétique) et Ech 4 (solution de minéralisation de filtres) sont globalement satisfaisants avec une reproductibilité inter laboratoires d'environ 15 % (norme 5725-2) quelque soit l'échantillon. Les valeurs aberrantes du laboratoire L9 pour le dosage de l'arsenic ont toutefois été écartées du traitement des données. Les concentrations ne montrent pas de biais systématiques par rapport à la valeur de référence sauf dans le cas du Cd

pour l'Ech 4 (+17.5%). Il ne semble donc pas que la minéralisation du filtre (Ech 4) ait induit un effet de matrice important lors de ces essais.

Les éléments les plus problématiques ont été identifiés comme ceux induisant un écart par rapport à la valeur de référence LNE de plus de 20% pour l'un des échantillons Ech 3 ou Ech 4. Ils sont dans l'ordre, l'As (4 laboratoires obtenant un écart de plus de 20%), le Cd (3 laboratoires), le Ni (2 laboratoires) et le Pb (1 laboratoire).

Les laboratoires L1, L2 et L9 présentent des difficultés à la fois sur les analyses de filtres impactés de particules et sur les solutions étalons ce qui suggère des problèmes à la fois analytiques et méthodologiques.

Le laboratoire L3 qui montre des problèmes en Ni sur les filtres impactés ne semble par contre pas rencontrer de difficultés pour les solutions étalons suggérant dans ce cas un biais plutôt lié à la procédure de minéralisation.

Etant données les concentrations présentes dans les échantillons, le critère d'unité d'écart estimé sur les bases de l'objectif de qualité des directives européennes peut paraître sévère. Dans le tableau 25, les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons de filtres impactés sont exprimées comme un pourcentage des quantités de métaux qui auraient été recueillies sur les filtres dans un environnement présentant des concentrations équivalentes à celles des valeurs cibles. Les calculs ont été réalisés pour des prélèvements supposés journaliers (24 m³) et hebdomadaires (168 m³) par LVS.

Tableau 25 : Concentrations moyennes de l'exercice de comparaison exprimées en fraction des valeurs cibles des directives

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Valeur Cible(ng/m³)</i>	6	5	20	500
<i>Prélèvement journalier (%)</i>	17	9	13	3
<i>Prélèvement hebdomadaire (%)</i>	2,4	1,3	1,9	0,4

Les concentrations observées sont largement inférieures aux valeurs cibles ainsi qu'au seuil d'évaluation minimum (40 à 50% de la valeur cible) en dessous duquel, la surveillance n'est plus obligatoire, y compris dans le cas de prélèvements journaliers. Or les objectifs de qualité (25 % d'incertitude pour Pb et 40 % pour les autres métaux) sont fixés pour les concentrations au niveau des valeurs cibles. Par conséquent, les laboratoires montrant une maîtrise de leur processus d'analyse avec les critères choisis dans cet exercice de comparaison inter-laboratoires atteignent des performances bien supérieures à celles requises pour une stricte surveillance réglementaire.

Les laboratoires obtenant des Z-scores en dehors de la fourchette de satisfaction ne sont pas pour autant hors jeu vis à vis des contraintes réglementaires (particulièrement s'ils visent des analyses hebdomadaires pour lesquelles nous sommes loin des gammes de concentrations des valeurs cibles). Pour juger plus justement de leur efficacité vis-à-vis de la contrainte réglementaire, il faudrait effectuer des essais sur des filtres contenant des teneurs en métaux plus élevées.

Par contre, les faibles teneurs rencontrées dans cet exercice montre la capacité des laboratoires à mesurer avec une incertitude raisonnable les éléments As, Cd, Ni et Pb

pour des prélèvements hebdomadaires sur un site urbain de fond. Il démontre, par-là, la possibilité de réaliser un historique fiable des concentrations ambiantes à des teneurs réalistes.

Une comparaison avec les résultats obtenus au cours des quatre années précédentes (2003, 2004, 2005 et 2007) est représentée dans le tableau 26.

Tableau 26 : Moyenne des Z scores en valeur absolue lors des précédents exercices de comparaison (2003, 2004, 2005, 2007 et 2009) pour l'ensemble des laboratoires

Laboratoires	2003 (3 filtres)				2004 (3 filtres)				2005 (4 filtres)				2007 (4 filtres)				2009 (4 filtres)			
	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb
A	0,7	1,2	3,0	2,5	*	1,8	2,0	1,8												
B	0,3	1,3	0,1	0,8	0,5	0,4	0,6	0,8	0,2	0,3	1,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4				
C	1,2	0,7	0,4	0,2	0,7	1,1	0,3	0,6	2,2	0,0	0,5	0,1	0,4	0,3	0,3	0,2	0,6	0,6	0,1	0,6
D	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,4	0,1	0,6	0,1	0,5	0,1	0,9	0,5	0,5	0,9	1,2	0,1	0,4	0,8	0,9
E	0,2	0,4	0,6	0,5	0,2	0,4	0,3	0,3	0,1	0,8	0,9	0,6	0,2	0,9	0,2	0,1	0,5	0,9	0,6	0,2
F	0,2	0,6	0,6	0,6	0,3	0,6	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3
G	<u>3.3</u>	<u>5.3</u>	1,2	<u>9.2</u>																
H	0,7	2,2	1,5	0,9					1,2	0,5	0,5	0,3	0,8	0,7	0,4	0,9	0,4	0,1	1,2	0,4
I					*	<u>3.4</u>	0,3	1,2					*	0,3	*	0,5	<u>3.3</u>	0,6	2,2	0,6
J					*	*	0,9	0,1	<u>13</u>	0,2	<u>284</u>	0,6	0,1	0,4	0,4	1,0	0,4	0,7	0,3	0,6
K					*	0,9	<u>51</u>	1,8												
L									0,1	0,6	<u>3.8</u>	1,2	1,2	0,4	0,5	0,8	1,6	0,7	1,4	0,3
M									<u>5.8</u>	<u>3.6</u>	1,3	<u>4.0</u>								
N									*	1,2	1,1	0,4								
O																	0,6	0,6	<u>7.2</u>	0,6
P																	<u>17</u>	0,9	0,4	0,9

* pas de données fournies par le laboratoire

Ce tableau indique que quatre laboratoires ont participé aux cinq campagnes de mesures, trois ont participé à quatre campagnes, deux à trois campagnes, un à deux campagnes et six autres y ont participé une seule fois, en 2003, 2004, 2005, 2007 ou 2009.

La moyenne des Z-scores de chaque laboratoire dont le calcul est expliqué dans le paragraphe 4.1 a été effectuée en valeur absolue afin de ne pas minimiser la dispersion des résultats pour chaque filtre d'intercomparaison (négatifs ou positifs). Les valeurs supérieures à 3 (soulignées) sont considérées ici comme étant non conformes aux critères de qualité désirés. Parmi les laboratoires ayant participé à plusieurs campagnes, on note que six laboratoires (B, C, D, E, F, H) ont obtenu des résultats satisfaisants pour l'ensemble des éléments lors de chaque campagne. Le laboratoire L présente un Z-score en 2005 plus élevé que 3 en Ni dû à un seul point aberrant.

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

On constate que les laboratoires participant pour la première fois à l'inter-comparaison ont généralement plus de difficultés à fournir des résultats satisfaisants pour l'ensemble des éléments, soulignant l'importance d'un suivi sur le long terme, gage de l'amélioration progressive et du maintien du niveau de qualité requis au niveau national.

ANNEXE 1 : Résultats bruts

Les tableaux 27 à 30 regroupent la moyenne des résultats d'analyse délivrés par les laboratoires pour chaque échantillon et chaque élément. Ils sont exprimés en ng/filtre. Les échantillons de poussières sont désignés Prél. 1, Prél. 2, Prél. 3, Prél. 4. Les échantillons de poussière ont été envoyés aux laboratoires de façon aléatoire sous la désignation anonyme 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 27 : Concentrations en As mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

As (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	230,0	93,6	107,9	123,3	127,5	102,0	117,5	109,8	413,3	127,5
Prél. 2	313,0	191,7	223,4	253,8	267,1	206,3	230,0	250,5	663,1	249,4
Prél. 3	250,7	60,3	121,0	199,9	142,3	171,4	176,3	192,2	767,5	195,1
Prél. 4	193,0	80,0	97,0	109,2	106,4	90,5	83,3	98,9	689,0	111,4

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

Cd (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	67,8	42,2	63,8	56,9	55,9	49,2	54,5	70,7	72,0	59,2
Prél. 2	102,2	88,9	100,0	95,9	95,7	81,6	87,3	101,4	108,9	94,9
Prél. 3	92,2	90,8	62,4	84,5	53,3	67,5	71,6	87,6	97,4	85,1
Prél. 4	58,2	40,8	51,0	49,9	44,6	39,7	35,8	47,5	56,6	51,0

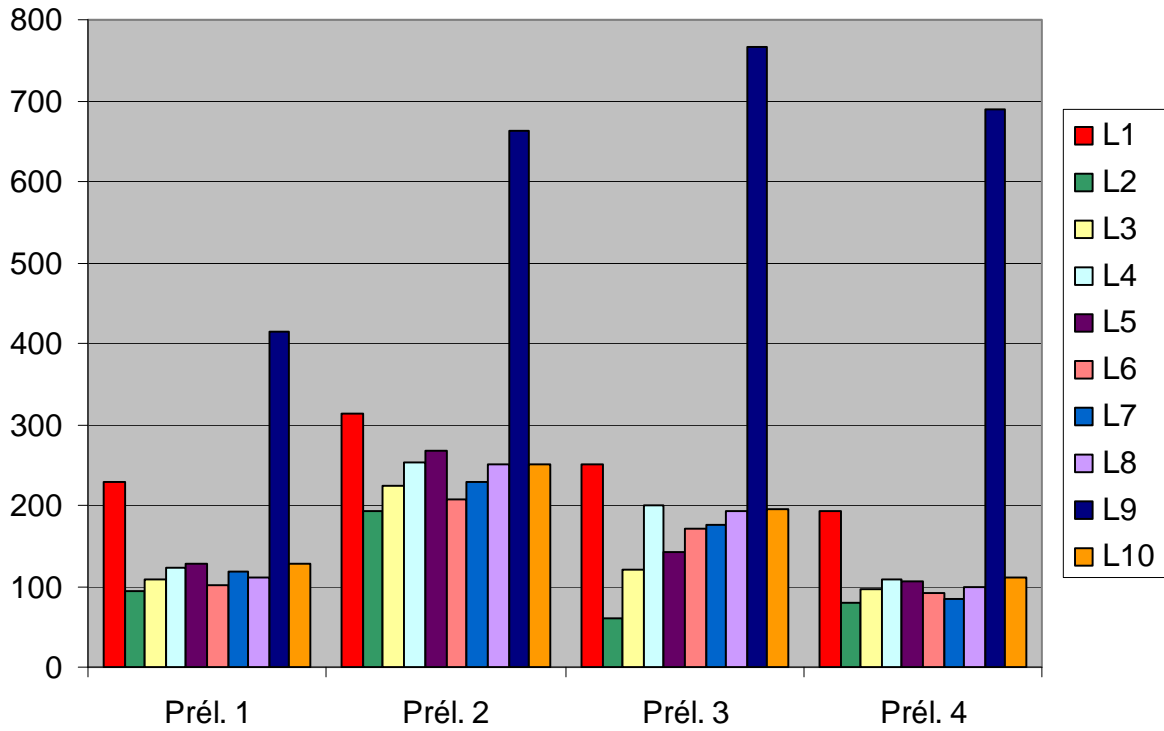
Tableau 29 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Ni (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	500,6	259,7	906,4	428,8	334,1	299,1	311,1	367,0	272,0	331,8
Prél. 2	685,6	333,0	1071,0	327,5	469,8	375,5	434,8	512,4	459,7	459,6
Prél. 3	641,9	228,3	1003,4	424,1	465,2	413,3	486,3	603,4	495,4	527,0
Prél. 4	541,3	341,7	974,1	269,6	372,4	346,1	314,3	452,4	415,5	409,7

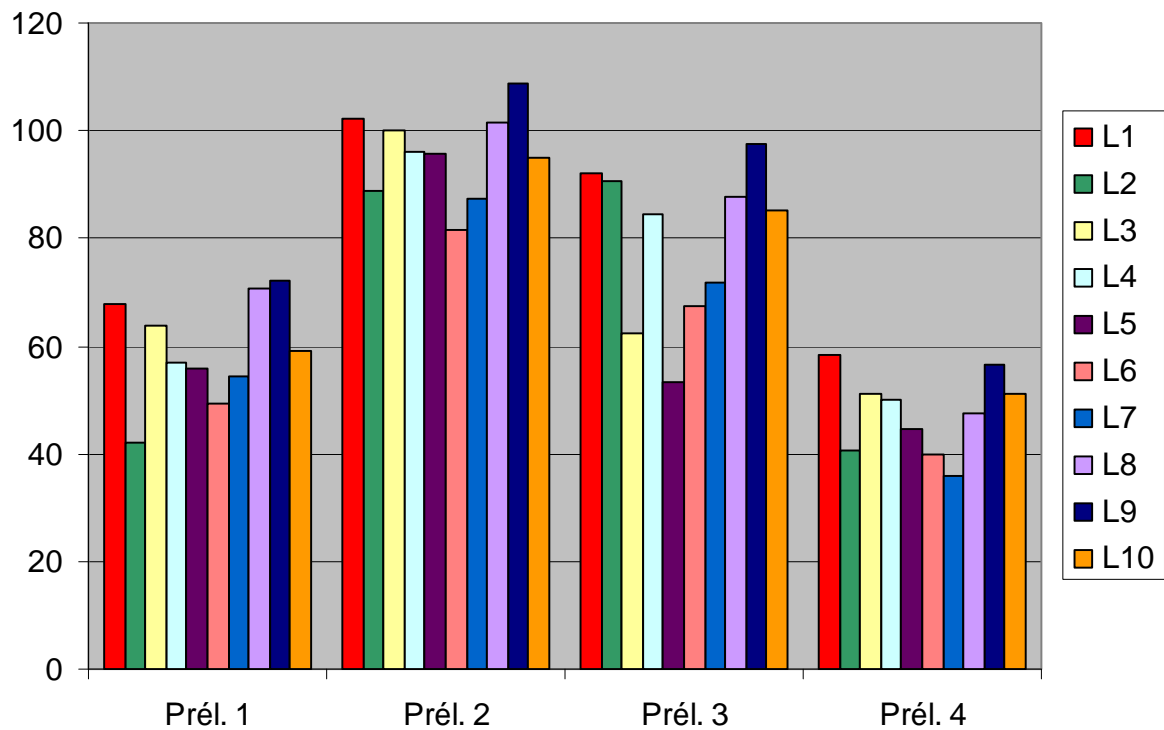
Tableau 30 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Pb (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	1838	1752	2088	1965	1788	1900	1791	2048	1665	1787
Prél. 2	3100	3614	4319	4011	3815	3935	3672	4401	4442	3680
Prél. 3	2818	3235	3018	3364	2570	3071	3063	3568	3656	3160
Prél. 4	1576	1586	1588	1574	1419	1501	1192	1661	1506	1482

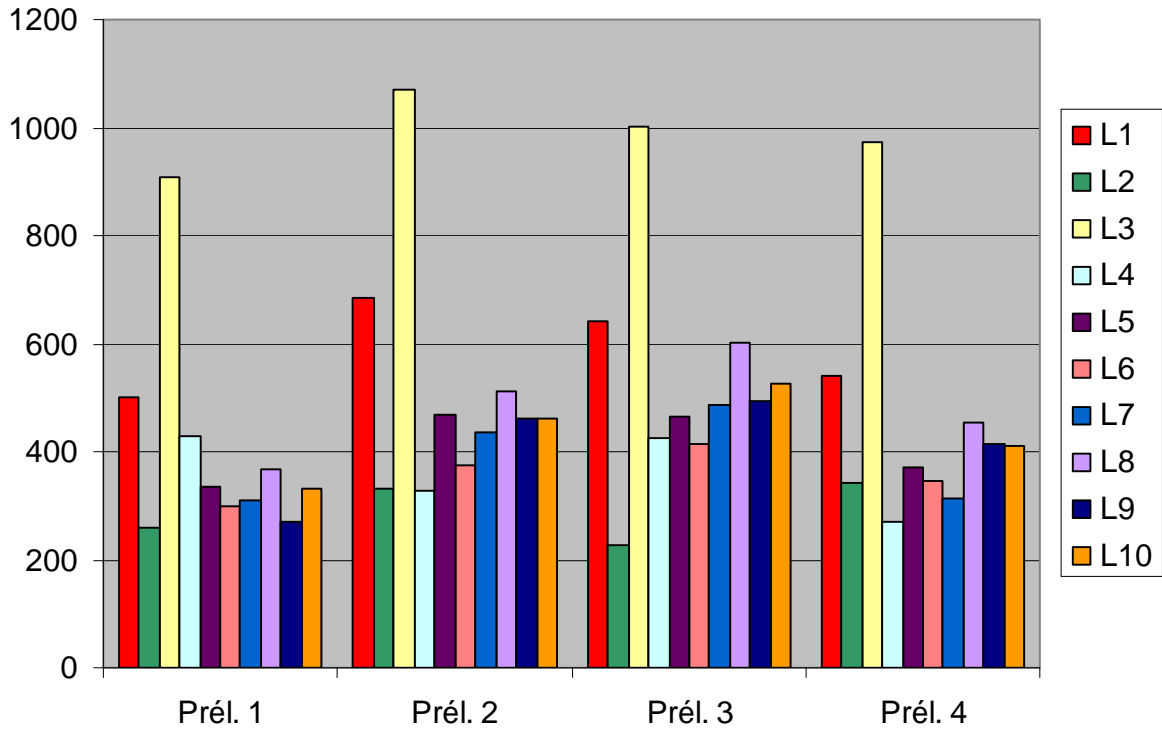
Les graphiques 10 à 13 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges lorsqu'elle a pu être déterminée).



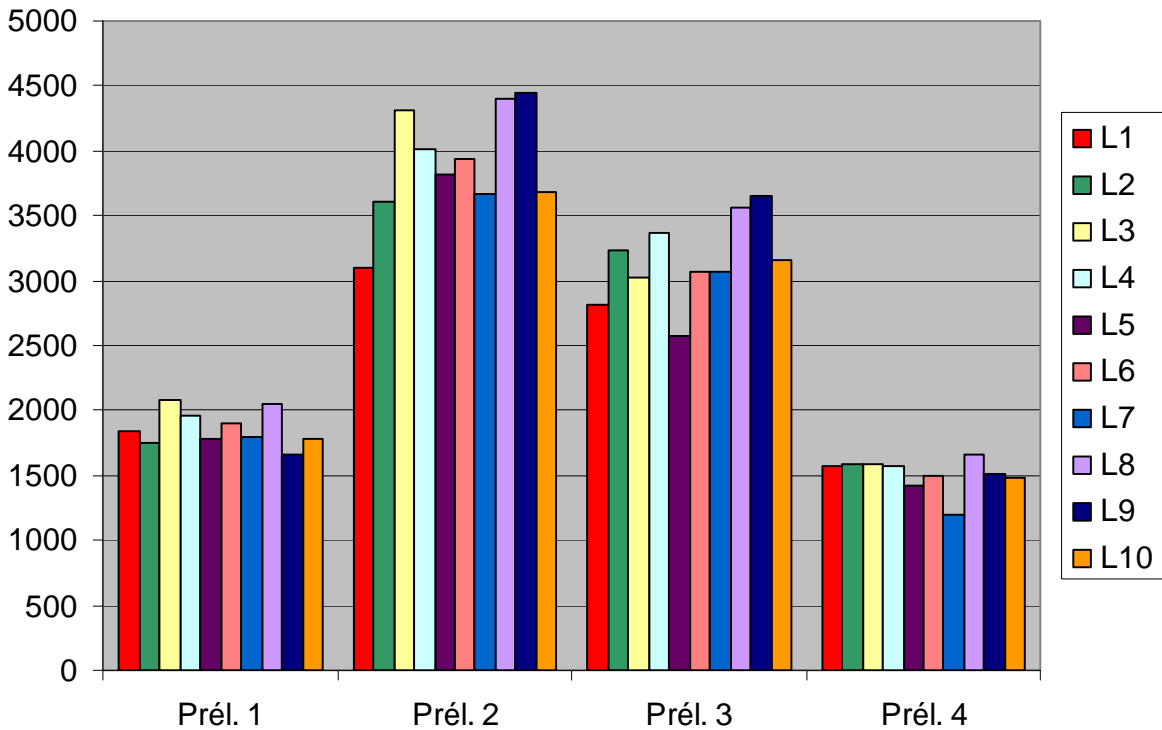
Graphique 10 : Concentrations en As sur les filtres empoussiérés



Graphique 11 : Concentrations en Cd sur les filtres empoussiérés



Graphique 12 : Concentrations en Ni sur les filtres empoussiérés



Graphique 13 : Concentrations en Pb sur les filtres empoussiérés

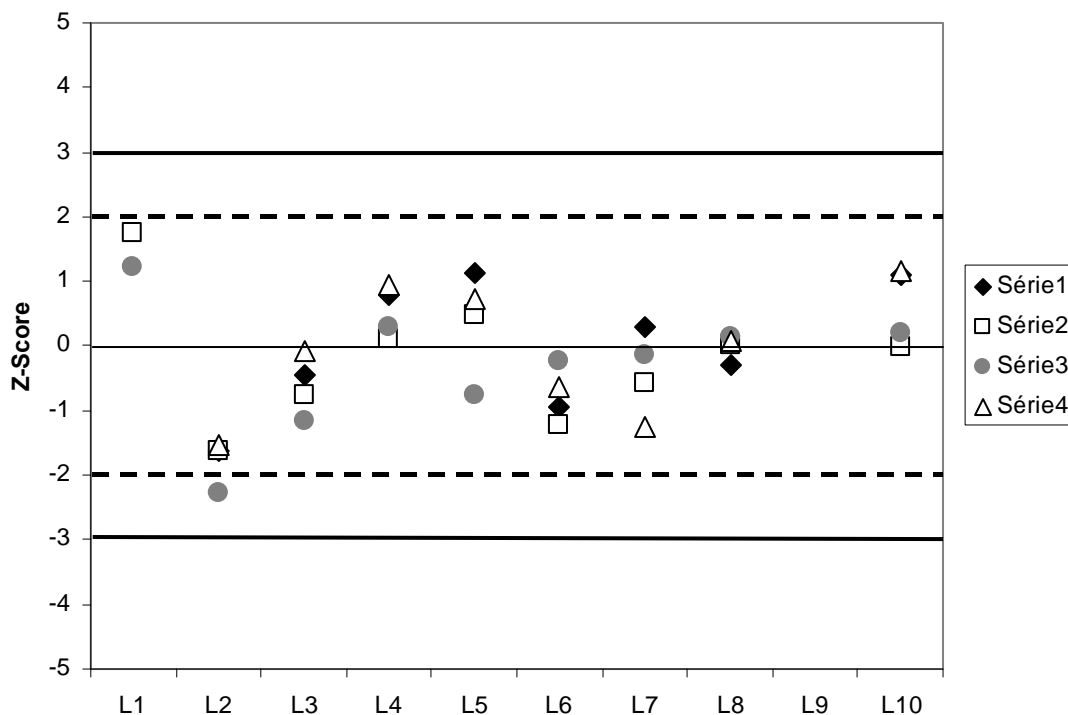
ANNEXE 2 : Z-scores calculés à partir de la moyenne des résultats des laboratoires

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

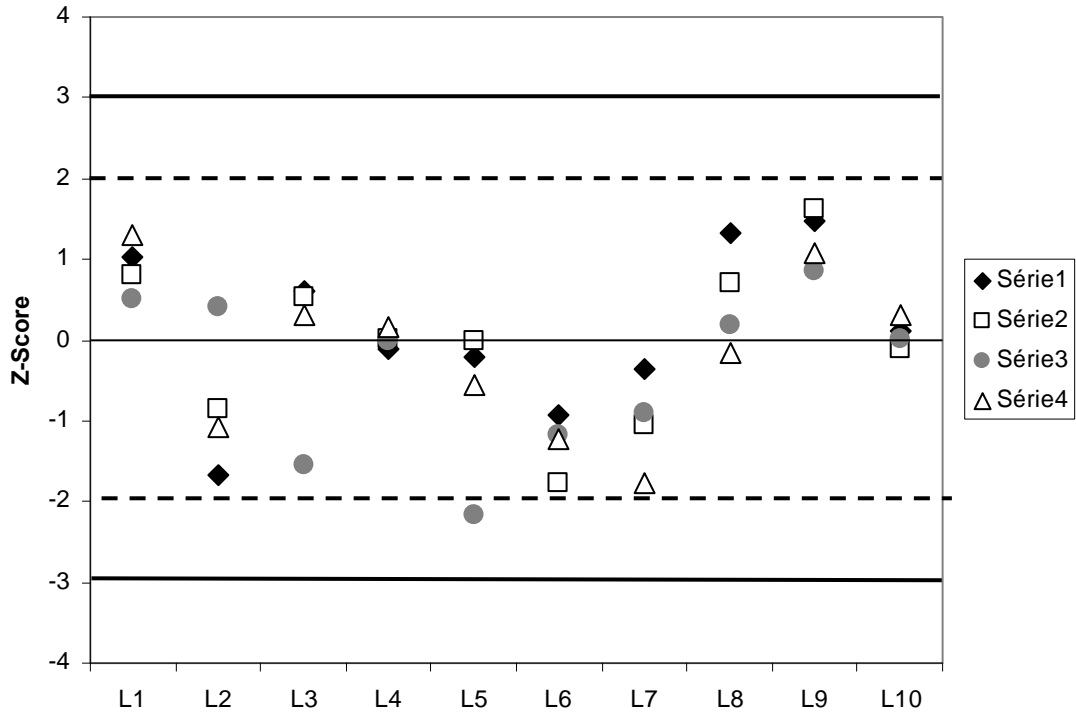
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" le test et de le rendre moins sélectif dans le cas où la dispersion entre les laboratoires serait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

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

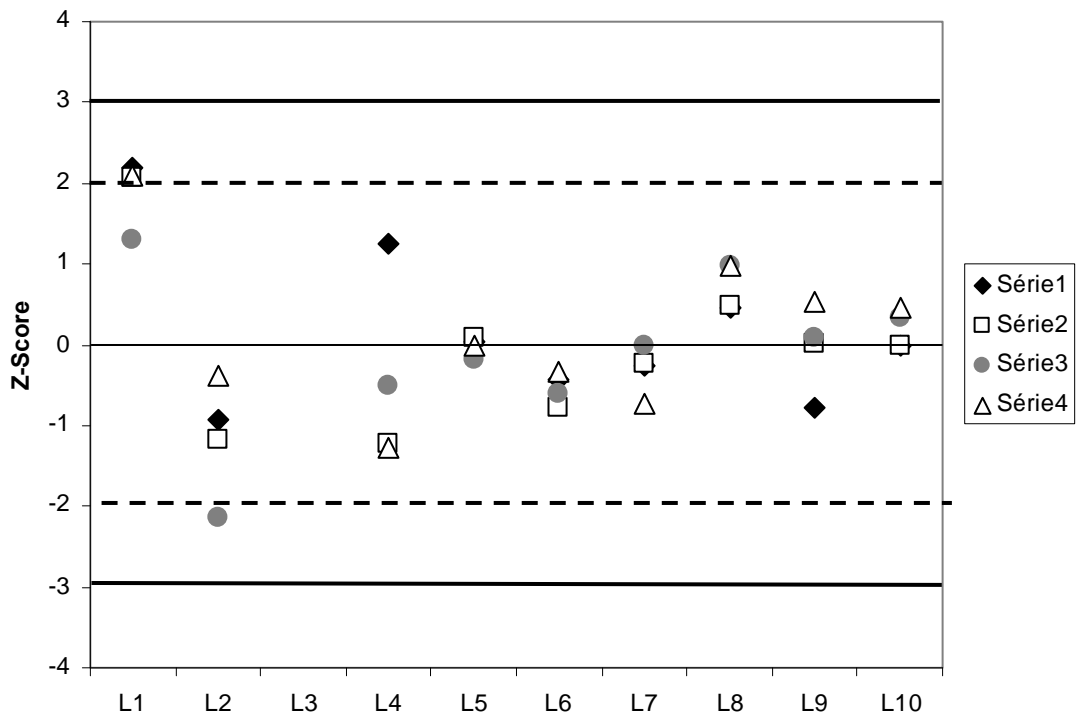
Les graphiques 14 à 17 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



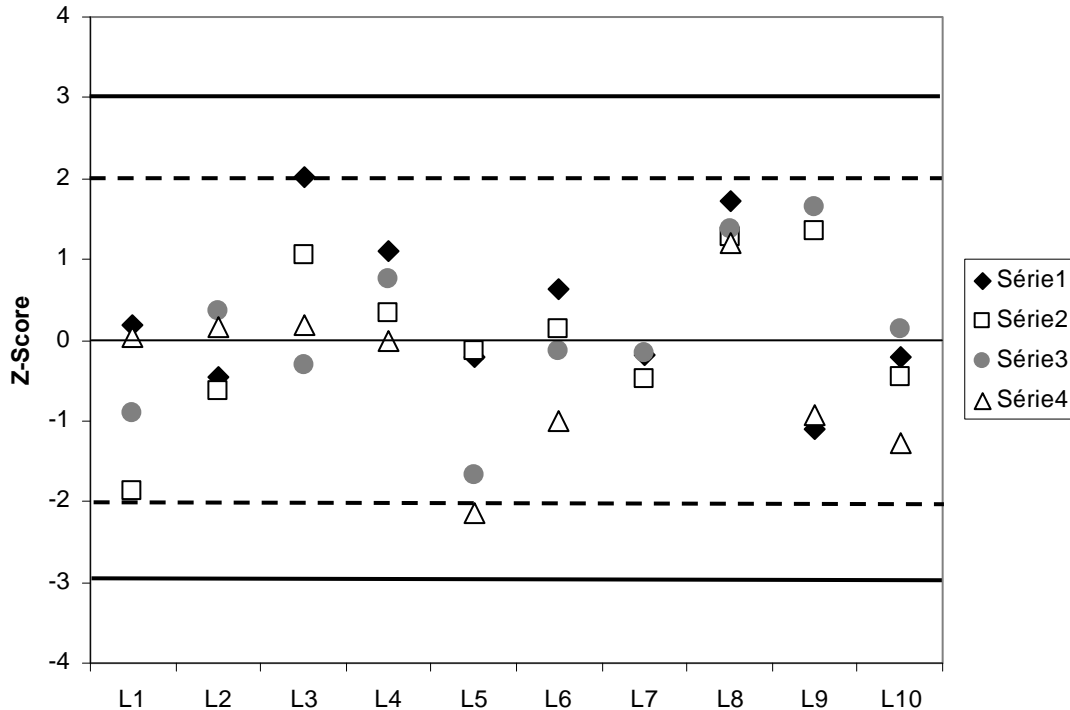
Graphique 14 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



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



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



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

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est globalement moins sévère que celui publié dans le corps principal de ce rapport mais ne remet pas en cause les observations préalablement effectuées. Tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle [-2;2] pour le Cd et le Pb (sauf L5 avec une valeur dans l'intervalle [-3;3] qui est donc acceptable). Pour l'As, tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle [-2;2] ou [-3;3] (L2) sauf le laboratoire L1 qui obtient 2 valeurs hors de l'intervalle [-3;3] alors que le laboratoire L9 produit 4 valeurs hors de l'intervalle [-3;3]. Pour le Ni, tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle [-2;2] sauf le laboratoire L1 (3 valeurs dans l'intervalle [-3;3]) et le laboratoire L3 (toutes ces valeurs en dehors de l'intervalle [-3;3]).

Il apparaît donc clairement que l'As et le Ni sont les deux éléments qui posent le plus de problèmes à certains laboratoires (L1, L3 et L9). Bien que les méthodes d'analyses (GFAAS ou ICP-MS) et de minéralisations (four micro-onde ou digestion en milieu ouvert) mises en œuvre ne semblent pas être systématiquement en cause, il semble que l'utilisation du four micro-onde et de l'ICP-MS permettent de limiter les risques. La variété des protocoles opératoires employés confirme que la composante majeure permettant d'obtenir des résultats satisfaisants à ce niveau de concentration reste, après le respect de la norme, les bonnes pratiques de laboratoire.

Nous avons estimé une incertitude relative moyenne (intervalle de confiance de 95 %) sur les mesures réalisées par l'ensemble des laboratoires en multipliant par un facteur 2 l'écart-type et en le divisant par la valeur de référence (la médiane). Les incertitudes calculées (Tableau 31) sont inférieures aux recommandations des directives (40% pour As, cd et Ni et 25% pour Pb) pour le Cd, le Pb et l'As (sauf 1 prélèvement) Elles sont par contre légèrement supérieures dans le cas du Ni mais pour des niveaux de concentrations très inférieures à celles des valeurs cibles. Cela souligne les progrès

réalisés dans ce domaine depuis le début des intercomparaisons en 2003 et l'intérêt de poursuivre l'effort en matière de suivi de la qualité et de l'homogénéité des analyses de métaux dans l'air ambiant. Des travaux sont en cours dans le cadre du GT « Incertitude » afin d'évaluer plus fidèlement l'incertitude de mesure des métaux dans l'air ambiant et d'identifier les principales composantes de ces incertitudes.

Tableau 31 : Incertitudes sur la mesure des métaux As, Cd, Ni et Pb calculées à partir des résultats des laboratoires participants

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
<i>Prél.1</i>	22	33	47	15
<i>Prél.2</i>	29	17	47	22
<i>Prél.3</i>	59	34	49	21
<i>Prél.4</i>	24	30	43	9

ANNEXE 2 : EXIGENCES VIS A VIS DES LABORATOIRES D'ANALYSE

RELATION AVEC LES LABORATOIRES D'ANALYSE

Le guide technique et méthodologique de l'analyse de As, Cd, Ni, et Pb dans l'air ambiant facilite la prise de décision concernant la surveillance des métaux dans l'air ambiant par les AASQA en synthétisant l'ensemble des procédures de prélèvement et d'analyse préconisées au niveau français (LCSQA) et européen.

Ce guide se conçoit comme le Référentiel Français en termes d'exigences de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour l'analyse des métaux réglementés dans les PM₁₀. Basé sur la norme EN 14902 : 2005, il préconise des critères de qualité en termes de Limite de Quantification méthodologique (LQm) et de gestion des blancs plus stricts qui doivent être pris en compte par les laboratoires d'analyses effectuant des prestations pour les AASQA. **Il doit être considéré comme un cahier des charges à transmettre aux laboratoires en charge des analyses de métaux.**

Voici le détail des exigences à avoir vis-à-vis du laboratoire en charge de vos analyses en métaux:

- ❶ Le laboratoire prestataire **se doit d'utiliser la norme EN 14902** pour effectuer la mesure des 4 éléments réglementés.
- ❷ Le laboratoire prestataire **met en œuvre les recommandations du guide technique et méthodologique** de l'analyse de As, Cd, Ni, et Pb dans l'air ambiant rédigé par le LCSQA.
- ❸ Le laboratoire obtient **impérativement des limites de quantification méthodologiques** (< LQm exigée) et des blancs de laboratoire et de terrain compatibles avec les concentrations mesurées dans l'air ambiant (voir guide pour détails).
- ❹ Si ce laboratoire a participé à l'une des inter-comparaisons organisées par le LCSQA depuis 2003, **il doit pouvoir fournir ses résultats aux AASQA qui les lui demandent.**
- ❺ Lors du rendu des valeurs de concentrations des échantillons, le laboratoire doit **impérativement fournir** un descriptif détaillé de la méthode employée (minéralisation, analyse, ...), les valeurs **des filtres vierges de laboratoire, des filtres vierges de terrain, des limites de quantification analytique et méthodologique ainsi que des taux de récupération** sur matériaux de référence certifiés (MRC) correspondant à la série d'échantillons envoyés.
- ❻ Le laboratoire doit calculer et fournir **les incertitudes de mesure** associées aux concentrations des échantillons en appliquant le mode de calcul du guide des incertitudes du LCSQA.
- ❼ Si les valeurs des filtres **blancs de laboratoire ou des filtres blancs de terrain** (un filtre blanc par série d'échantillon) sont **anormalement élevées** (voir valeurs de blancs fournis avec les filtres par l'EMD), il doit **prévenir rapidement l'AASQA afin d'identifier le problème** avant la prochaine série d'échantillons.

ANNEXE 3 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE

THEME 4 : METROLOGIE DU BENZENE – HAP - METAUX

SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

Responsable de l'étude : EMD

En collaboration avec le LNE

Objectifs

Les objectifs de cette étude sont :

- la poursuite de l'assistance aux AASQA par un appui technique et la fourniture de filtres vierges en fibre de quartz pour la surveillance des métaux réglementés.
- la mise en application de la directive « nouveaux polluants » : participation active au comité de suivi issue du GT "Polluants de la 4^{ième} directive et Plomb".
- l'organisation d'une campagne de comparaison inter-laboratoires pour les 4 métaux normalisés dans les particules PM₁₀ filtrées (EMD) et par l'analyse de solutions étalons (LNE) – environ 10 laboratoires participants afin :
 - d'assurer la qualité et l'homogénéité des résultats de métaux sur le territoire national,
 - de déterminer les valeurs de blancs et les limites de quantification des laboratoires prestataires,
 - de valider les nouvelles limites de quantification exigées (LQm exigées) par le GT "Polluants de la 4^{ième} directive et Plomb".
- la validation du projet de norme Pr NF EN 15841 du groupe CEN TC264/WG20 au niveau français sur les métaux dans les retombées atmosphériques.

Contexte et travaux antérieurs

Ces travaux ont été menés dans le cadre du développement et de la mise en place de la surveillance des métaux par les AASQA. L'EMD accomplit depuis de nombreuses années son rôle de conseiller technique et de maître d'œuvre en assurance-qualité auprès des réseaux et effectue une veille technologique. Nous participons activement aux groupes de travail européens (CEN) sur la mesure des métaux dans l'air ambiant et les retombées atmosphériques.

Dans un souci de qualité et d'homogénéité des mesures sur l'ensemble du territoire français, nous conseillons les AASQA sur la mise en œuvre du prélèvement et de l'analyse des métaux dans les particules atmosphériques et nous leur fournissons, gracieusement, des filtres en fibre de quartz, de qualité contrôlée par nos soins (3000 à 4000 filtres distribués chaque année).

En 2003, 2004, 2005 et 2007, nous avons réalisé des exercices de comparaison inter-laboratoires pour la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb sur des échantillons de particules prélevés en parallèle ainsi que sur des solutions étalons en collaboration avec le LNE (en 2005 et 2007).

Ces exercices ont permis de montrer la bonne qualité des résultats fournis par la majorité des laboratoires prestataires, mais aussi, la possibilité d'obtenir de ces laboratoires, des limites de quantification plus faible que celles demandées par la directive.

Le GT "Polluants de la 4^{ème} directive et Plomb" transformé en comité de suivi a eu pour mission de proposer une stratégie de prélèvement rationnelle sur l'ensemble du territoire afin de répondre efficacement à la problématique d'évaluation préliminaire et de surveillance des métaux et HAP.

Ces propositions entraînent des actions sur le terrain qui devront être évaluées et éventuellement amendées au cours de leur application par les AASQA.

Travaux proposés pour 2009

[Action EMD] Nous poursuivrons notre rôle de **conseiller technique** (méthodologie de prélèvement, choix des laboratoires, gestion et validation des données) auprès des AASQA, ainsi que la distribution de filtres en fibre de quartz de qualité contrôlée par nos soins.

[Action EMD] Nous participerons au **comité de suivi** issue de la transformation du GT "Polluants de la **4^{ème} directive** et Plomb" lié à la mise en place des propositions stratégiques sur l'évaluation et la surveillance.

[Action EMD/LNE] Dans un souci de qualité et d'homogénéité des mesures obtenues par les AASQA nous organiserons en collaboration avec le LNE un **exercice de comparaison inter-laboratoire** similaire à ceux effectués les années précédentes (2003, 2004, 2005 et 2007).

Nous distribuerons 4 filtres empoussiérés, dix filtres vierges et deux solutions étalons issues d'une minéralisation de filtres impactés à chaque laboratoire participant. Ces échantillons, analysés plusieurs fois, seront comparés à l'ensemble des résultats afin d'estimer la justesse et la précision des mesures ainsi que l'origine des difficultés éventuellement mises en évidence. Ces résultats nous permettront d'estimer l'incertitude de mesure associés à la méthode et seront mis en regard des critères de qualité requis par la directive européenne.

[Action EMD] Validation du **projet de norme Pr NF EN 15841** du groupe CEN TC264/WG20 sur **les métaux dans les retombées atmosphériques** et transfert au niveau Français (MERA).

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude		Surveillance des métaux dans l'air ambiant	
Personne responsable de l'étude		Laurent Alleman et Tatiana Macé (étalons)	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	L'ensemble des AASQA effectuant des mesures de métaux		
Heures d'ingénieur	EMD : 400	INERIS :	LNE : 70
Heures de technicien	EMD : 600	INERIS :	LNE : 200
Document de sortie attendu	Rapport LCSQA		
Lien avec le tableau de suivi CPT	Mesure Polluant 4 ^{ème} directive fille		
Lien avec un groupe de travail	GT " Incertitudes "		
Matériel à acquérir pour l'étude	Générateur eau déminéralisée, Générateur d'Azote, pompe pour ICP-MS (EMD)		