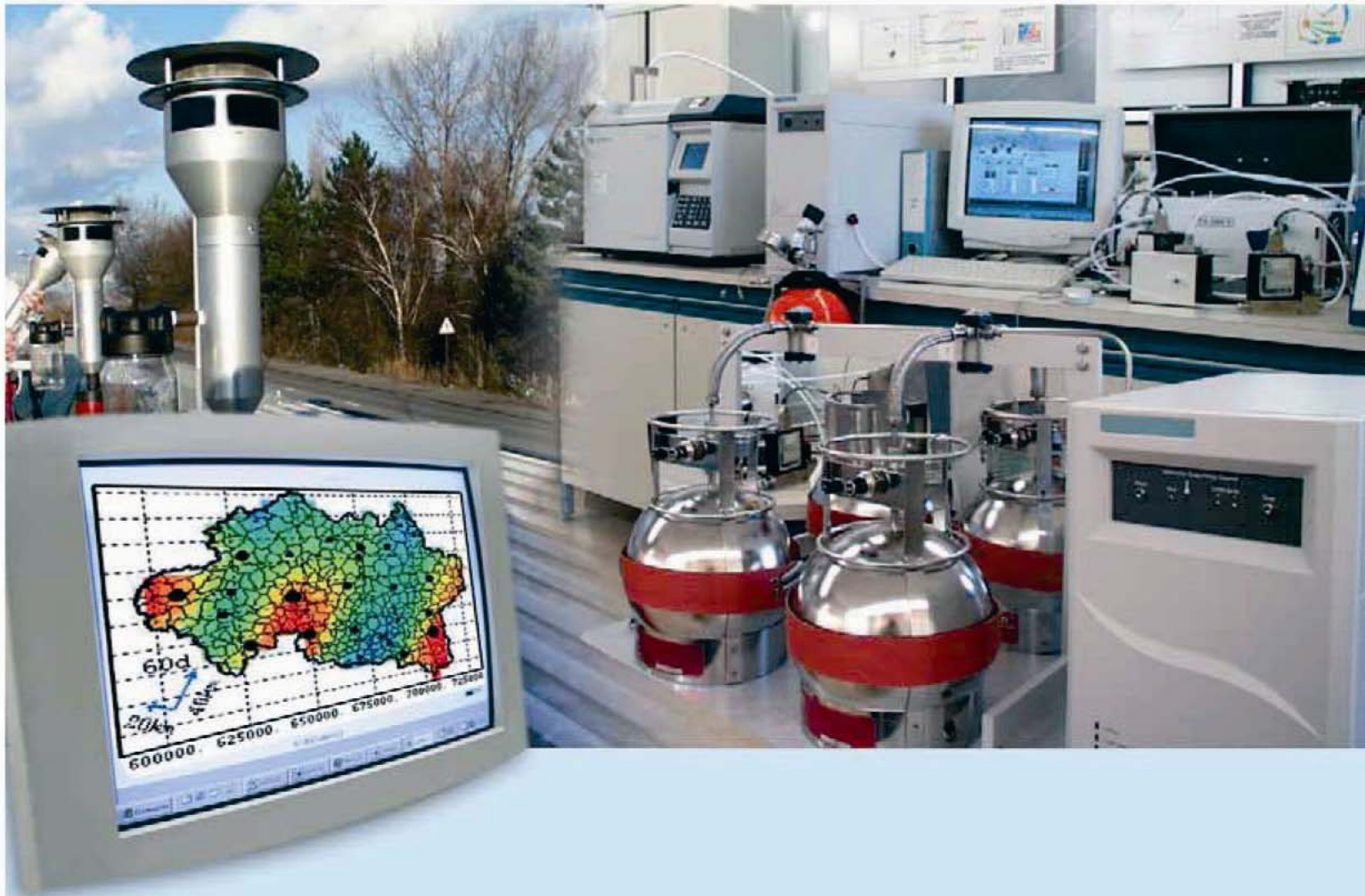




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



SURVEILLANCE DES METAUX

Laurent ALLEMAN (EMD)
Paola Fiscaro (LNE)

Novembre 2008

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 des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Énergie, de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire 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 : 0001190

Novembre 2008

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

DIVISION Métrologie chimique et biomédical

SURVEILLANCE DES METAUX

**Guillaume LABARRAQUE
Paola FISICARO
Tatiana MACE**

Convention : 0001189

Novembre 2008

SOMMAIRE

RESUME DE L'ETUDE EMD	9
1.....INTRODUCTION	10
2.....TRANSMISSION DE CONNAISSANCES.....	11
3.....FILTRES VIERGES.....	11
3.1.... Contrôle des filtres.....	11
3.2.... Fourniture de filtres en fibre de quartz	12
4.....ETUDE COMPARATIVE DE PRELEVEMENTS DE PM10 SUR DES PERIODES HEBDOMADAIRES, BIMENSUELLES ET MENSUELLES	13
4.1.... Enquête sur l'allongement de la durée de prélèvement des PM ₁₀ au-delà d'une semaine pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant.	13
4.2.... Résultats des essais comparatifs hebdomadaires, bimensuels et mensuels.....	15
4.3.... Conclusions	20
5.....EXERCICE DE COMPARAISON ENTRE TECHNIQUES ANALYTIQUES ICP-MS ET ED-XRF.....	20
5.1.... Protocole analytique à l'EMD.....	21
5.2.... Protocole analytique du VMM.....	21
5.3.... Résultats des filtres vierges en quartz.....	22
5.4.... Résultats des filtres impactés.....	23
5.5.... Comparaison des résultats pour les deux techniques analytiques et les deux types de filtres	25
5.6.... Conclusions	26
6.....INTERCOMPARAISON EUROPEENNE ORGANISEE PAR L'IRMM EN VUE DE LA FABRICATION DE MATERIAUX DE REFERENCE CERTIFIES POUR DES PM10 EN METAUX.....	26
6.1.... Principe de l'étude de faisabilité d'un MRC pour les métaux et HAP dans les PM10	27
6.2.... Protocole de sélection du MRC	27
6.3.... Conclusions	28
7.....PROJET DE NORME CEN SUR LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES DE METAUX	28
8.....ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE EN VUE DU DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE SUR FILTRES POUR LES METAUX DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES	29
8.1.... Contexte	29
8.2.... Objectif	29
8.3.... Résultats.....	29
8.4.... Conclusions	34
8.5.... Références	34
8.6.... Glossaire	35
9.....CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	35
ANNEXE 1 : COMPARATIF DES TENEURS EN METAUX POUR DES PRELEVEMENTS HEBDOMADAIRES, BIMENSUELLES ET MENSUELLES.....	39
ANNEXE 2 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE	47

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 2008, 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 2008, 4835 filtres en quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 22 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.
- Etude comparative de prélèvement de PM₁₀ sur des périodes hebdomadaires, bimensuelles et mensuelles qui a été effectuée pour évaluer l'impact d'une extension de la durée de prélèvement sur la qualité des résultats pour les 4 métaux réglementés. Ce travail fait suite à une enquête auprès de l'ensemble des AASQA afin de recenser les associations pratiquant des prélèvements de plus longue durée que celle recommandée ou intéressées par une éventuelle extension.
- Organisation d'un exercice de comparaison entre les méthodes analytiques ICP-MS (méthode recommandée par la norme EN 14902) et ED-XRF (méthode non recommandée) dans le cadre d'un échange avec le laboratoire VMM (Belgique). Une douzaine de filtres en fibre de quartz de deux marques différentes (Pall et Macherey - Nagel) ont été soumis à un prélèvement en parallèle durant une semaine en vue d'une analyse par les deux techniques.
- Participation à une étude de faisabilité européenne organisée par l'IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) dans l'optique de la fabrication de matériaux de référence certifiés sous forme de poudre pour les métaux dans les PM₁₀.
- Finalisation et validation du projet de norme EN15841 du groupe CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques.
- Etude de faisabilité bibliographique en vue du développement d'étalons de référence sur filtres pour les métaux dans les particules atmosphériques.

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) mais aussi vers de la veille technologique et de la réflexion sur la stratégie de prélèvement.

Ces travaux ont été effectués en 2008 par l'intermédiaire des activités suivantes :

- La transmission de connaissances auprès des AASQA et des laboratoires associés,
- La distribution aux AASQA de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée 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 comparaison de prélèvements de PM₁₀ sur filtres en quartz hebdomadaires, bimensuels et mensuels afin d'évaluer les éventuels risques d'une telle extension.
- La comparaison entre les méthodes d'analyse des métaux réglementés par ICP-MS et par 3D-ED-XRF au regard des critères de qualité exigés par la directive.
- La participation à une étude de faisabilité européenne organisée par l'IRMM en vue de la fabrication de matériaux de référence certifiés pour les métaux dans les PM₁₀.
- La validation du projet de norme EN 15841 du groupe CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques.
- Une étude de faisabilité bibliographique avec le LNE pour le développement d'étalons de référence sur filtres pour les métaux dans les particules atmosphériques.

2 TRANSMISSION DE CONNAISSANCES

Depuis 1999, grâce à des collaborations avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés dans le cadre de programme de recherche et à notre participation aux groupes de travail européens sur les normes EN 14902 et projet de norme PR EN 15841, 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).

3 FILTRES VIERGES

Les particules sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour l'analyse des métaux. La qualité des filtres vierges est donc un facteur important de la méthode de mesure car les teneurs en métaux cibles qu'ils contiennent peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement significatif pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants 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 2008, nous avons distribué 4835 filtres auprès de 22 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 J11368037

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	0,1	14,2	5,2
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	0,7	0,1	9,3	5,7

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 55621

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

Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 55978

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

La limite de détection méthodologique ($LD_{\text{méth.}}$) et la limite de détection technique ($LD_{\text{techn.}}$) 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 $LD_{\text{méth.}}$ 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'Évaluation minimum 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 EN14902 sont également disponibles sur simple

demande de la part des AASQA, à titre indicatif uniquement, car non réglementés ni validés par la norme utilisée.

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 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 ETUDE COMPARATIVE DE PRELEVEMENTS DE PM10 SUR DES PERIODES HEBDOMADAIRES, BIMENSUELLES ET MENSUELLES

4.1 Enquête sur l'allongement de la durée de prélèvement des PM₁₀ au-delà d'une semaine pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant.

Dans le cadre des activités du LCSQA programmées en 2008, une étude sur l'intérêt de l'allongement de la durée de prélèvement des PM₁₀ pour l'analyse des métaux sur filtres en fibre de quartz a été entreprise. L'intérêt financier et technique (moins d'analyses et accès sur site moins fréquents) est à l'origine de cette démarche. De plus, cette étude fait suite à diverses observations indiquant que certaines AASQA effectuent des prélèvements pour les métaux en bas débit sur une période supérieure à celle qui est recommandée par le LCSQA (à savoir 1 semaine sur filtres quartz).

Or, les tests effectués par le LCSQA dans le passé n'ont porté que sur « l'équivalence » et l'absence de biais entre des prélèvements journaliers et hebdomadaires. Les problèmes de colmatage des filtres pouvant entraîner un biais lors du prélèvement voir un arrêt complet sont à prendre en considération.

Il est donc apparu nécessaire de réaliser :

- une enquête auprès des AASQA afin d'identifier celles qui effectuent des prélèvements d'une durée supérieure à 1 semaine et celles qui seraient susceptibles d'être intéressées par une telle possibilité dans le futur.
- de réaliser une étude permettant de démontrer la cohérence entre les teneurs en métaux pour des prélèvements hebdomadaires et des prélèvements bi-mensuels et mensuels.

L'enquête menée auprès de l'ensemble des AASQA a permis de récolter 22 réponses aux questionnaires ci-dessous, sur les 30 AASQA contactées individuellement.

- **Effectuez-vous actuellement des prélèvements sur filtres quartz d'une durée supérieure à une semaine et depuis combien de temps?**

Sur les 22 AASQA ayant répondu, seules 2 effectuent des prélèvements sur une durée supérieure à 1 semaine sur filtre en Quartz (ORAMIP et ATMO Poitou Charente). ATMOSF'air Bourgogne évoque des essais effectués dans le passé à proximité d'une centrale thermique mais dont les détails ne sont plus disponibles.

• **Si oui, dans quelles conditions (type de sites, de filtres, de préleveurs, de campagnes) ?**

Il s'agit de sites industriels surveillés depuis plusieurs années :

Pour ORAMIP, un prélèvement mensuel avec Partisol Plus à 1m³/h sur filtres quartz à proximité d'un incinérateur.

Pour Atmo Poitou Charente, 2 prélèvements en fonction de deux directions de vent pour une période maximale de 15 jours (si une seule et même direction de vent durant la période) avec un Partisol Speciation sur filtres en quartz.

• **Si oui, avez-vous rencontré des problèmes récurrents ou simplement anecdotiques lors de la mise en œuvre ?**

ORAMIP évoque des colmatages possibles du filtre notamment en Décembre lorsque les teneurs en PM₁₀ sont élevées ou qu'il y a du brouillard (fort taux d'humidité).

• **Si non, envisagez-vous de mettre en place cette stratégie de prélèvement à court ou moyen terme et dans quelles conditions ?**

12 AASQA sur 22 ne prévoient pas d'étendre la période d'échantillonnage au-delà de la semaine, soit parce que la stratégie française qui vient d'être publiée privilégie le prélèvement hebdomadaire, soit que l'intérêt financier apparaît assez faible ou que l'on préfère cumuler des filtres hebdomadaires pour réduire le coût analytique.

Les autres AASQA sont susceptibles d'utiliser les résultats de cette étude au cas où les conclusions seraient positives et permettraient d'étendre sans artefact la période de prélèvement au-delà de la semaine.

• **Même si vous n'envisagez pas cette stratégie de prélèvement, êtes-vous intéressé par les conclusions d'une telle étude ?**

Toutes les AASQA sont intéressés par les résultats de cette étude.

• **Avez vous des commentaires ou suggestions à faire concernant cette étude ?**

Points positifs :

- Les AASQA soulignent l'intérêt de connaître les pratiques des autres régions.
- L'extension au-delà de la semaine permettrait de couvrir une plus grande plage temporelle au même coût tout en réduisant les déplacements sur site.
- L'intérêt de l'extension semble plus grand pour une surveillance à 50 % du temps que pour la période d'évaluation préliminaire.

Points posant questions :

- Le gain lié à l'allongement de la durée de prélèvement n'est pas forcément suffisant par rapport au risque potentiel de colmatage des filtres, qui nécessiterait alors de renouveler des campagnes de mesures, notamment lors de l'évaluation préliminaire (4 x 2 semaines à des périodes bien réparties sur l'année).

- Les coûts d'analyses de métaux lourds sont bien moindres que les coûts d'analyses des HAP, pesticides ou dioxines, réduisant l'intérêt d'une extension temporelle.
- Une étude ancienne menée par le réseau ATMOSF'air BOURGOGNE Sud avait montré que dans certains cas, le filtre se colmatait sur 15 jours.
- Si on passe à un pas de prélèvement bimensuel, les filtres stockés dans le porte-filtre devront rester plus longtemps (4 mois) dans le Partisol +, sachant qu'on a un filtre blanc terrain pour chaque série. Cela risque d'influencer les valeurs de blancs.

Autres commentaires des AASQA :

- Si possible considérer lors des essais comparatifs des sites différents (niveau de pollution faible, moyen et relativement élevé (industriel).
- Pouvons-nous connaître le temps de conservation optimal des échantillons sur site (à l'intérieur du Partisol) ?

4.2 Résultats des essais comparatifs hebdomadaires, bimensuels et mensuels

L'objectif de cette étude de terrain était de mettre en évidence les risques potentiels liés à l'extension de la période de prélèvement au-delà de la semaine qui est la périodicité maximale préconisée par le LCSQA pour un prélèvement sur filtre en fibre de quartz avec un prélèvement à 1m³/h.

L'intercomparaison entre prélèvements hebdomadaires, bimensuels et mensuels a été menée sur 6 mois à l'aide d'un Partisol Speciation 2300 (seules 4 voies étant utilisées en parallèle) mettant en œuvre des filtres Whatman QMA en fibre de quartz sur le site de l'école des Mines de Douai (prélèvement à 1m³/h). La lourdeur du protocole de prélèvement n'a pas permis de tester d'autres sites de prélèvement, notamment industriels, comme suggéré par certaines AASQA.

L'essai a été planifié au cours de 24 semaines réparties du 26 février au 17 septembre 2008 selon la procédure suivante: 1 filtre a été changé toutes les semaines, 1 filtre a été changé toutes les 2 semaines (bimensuelles) et enfin, 2 autres filtres ont été changés toutes les 4 semaines (mensuelles) permettant d'évaluer la reproductibilité sur le prélèvement mensuel.

Les analyses des filtres vierges de laboratoire et des filtres chargés de particules ont tous été effectuées selon le protocole de la norme EN 14902 (minéralisation au four micro-onde en milieu HNO₃/H₂O₂ puis analyse par ICP-MS).

En plus des 4 éléments réglementés As, Cd, Ni et Pb, les éléments Cu, Co, Mn, V et Zn ont été mesurés, les résultats ne seront fournis qu'à titre d'information, la méthode d'analyse utilisée n'étant pas normalisée.

4.2.1 Résultats des filtres vierges

Une analyse de 10 filtres vierges de laboratoire a été menée afin de déterminer les teneurs en métaux provenant du protocole opératoire (y compris celles issues des filtres mêmes).

Tableau 6 : Valeurs moyennes de blancs sur filtres Whatman en quartz et limites de détection méthodologiques associées

Analyte		As	Cd	Ni	Pb	Co	Cu	Mn	V	Zn
moyenne	ng/filtre	3,1	0,1	16,3	2,6	0,6	11,4	11,2	1,9	38,7
LD _{méthode}	ng/filtre	8,4	0,3	19,7	2,4	0,5	14,9	36,7	7,9	44,7

Les valeurs pour les éléments réglementés sont comparables à celles généralement obtenues sur ce type de filtre (voir les valeurs de blancs sur filtres quartz au paragraphe 3.2) permettant une analyse hebdomadaire dans de bonnes conditions.

4.2.2 Résultats des filtres chargés

Les valeurs sont fournies après soustraction de la moyenne des blancs de filtre de laboratoire (norme EN14902) comme explicité dans le guide technique sur l'analyse des métaux dans l'air ambiant publié dans le rapport 2/2 LCSQA de 2007.

Les concentrations reportées dans le tableau 7 sont caractéristiques d'un site urbain de fond soumis à une forte pluviosité durant la période de test et induisant des concentrations relativement faibles certains mois.

Tableau 7 : Valeurs moyennes des concentrations des deux filtres mensuelles (28 j) obtenues durant la période de prélèvement

Moyenne Mensuelle ng/m ³	Mois 1	Mois 2	Mois 3	Mois 4	Mois 5	Mois 6
As	0,47	1,23	0,76	0,58	0,27	0,39
Ni	1,82	2,11	1,51	2,76	1,11	1,10
Cd	0,19	0,35	0,41	0,34	0,09	0,16
Pb	3,99	26,04	11,64	8,38	3,62	5,55
V	1,81	3,53	1,94	5,05	2,30	1,79
Cu	5,05	9,28	9,66	7,99	5,94	7,25
Mn	3,37	8,75	12,28	7,08	4,49	4,32
Co	0,06	0,18	0,17	0,13	0,07	0,08
Zn	40,89	76,62	88,53	65,27	22,74	29,46

Ces teneurs sont à comparer aux concentrations moyennes obtenues sur la territoire national entre 2000 et 2005 par les AASQA et aux valeurs cibles/limites réglementaires (entre parenthèses): As : $0,7 \pm 0,4$ ng/m³ (6 ng/m³), Cd : $0,4 \pm 0,2$ ng/m³ (5 ng/m³), Ni : $3,2 \pm 1,3$ ng/m³ (20 ng/m³) et Pb : $22,3 \pm 20,0$ ng/m³ (500 ng/m³).

Une comparaison (tableau 8) des concentrations hebdomadaires accumulées sur un mois (sommées de quatre filtres hebdomadaires) et des concentrations mensuelles (moyennes des deux filtres mensuels) ne fait pas apparaître d'écarts significatifs pour les éléments réglementés (As, Cd, Ni et Pb) puisque l'écart maximum observé est de 10% pour le Cd. Des travaux antérieurs effectués par le LCSQA (LCSQA 2005) avaient mis en avant une incertitude liée à la non-homogénéité des filtres prélevés en parallèle sur Partisol Spéciation inférieure à 8% pour les quatre métaux réglementés.

L'extension à un prélèvement mensuel ne semble donc pas induire de biais additionnel distinctif, qu'il soit positif ou négatif.

Seuls le V et le Co présentent des écarts pouvant atteindre 10% à 15%, sans doute liés à des interférences poly-atomiques au niveau de l'analyse dans le cas du V et des valeurs hebdomadaires parfois proches de la limite de détection dans le cas du Co.

Tableau 8 : Ecarts entre les valeurs hebdomadaires cumulées (4 x 7 jours) et les valeurs mensuelles (1x28 jours)

Ecart hebdo/mensuel %	Mois 1	Mois 2	Mois 3	Mois 4	Mois 5	Mois 6
As	3,3	4,2	5,5	3,1	8,4	2,5
Ni	5,7	8,2	7,3	4,2	4,0	2,5
Cd	10,0	4,2	1,0	4,7	4,2	5,2
Pb	0,8	6,7	5,4	4,2	1,2	0,7
V	0,8	11,9	10,8	10,6	3,3	3,3
Cu	1,2	7,9	5,6	3,9	2,7	2,8
Mn	2,5	9,7	8,9	7,8	6,4	6,1
Co	14,3	12,2	10,6	13,4	6,4	11,8
Zn	7,8	0,3	3,5	5,6	9,1	9,5

Ecart défini comme la différence entre la valeur mensuelle moins la somme des valeurs hebdomadaires divisée par la valeur mensuelle et multipliée par cent

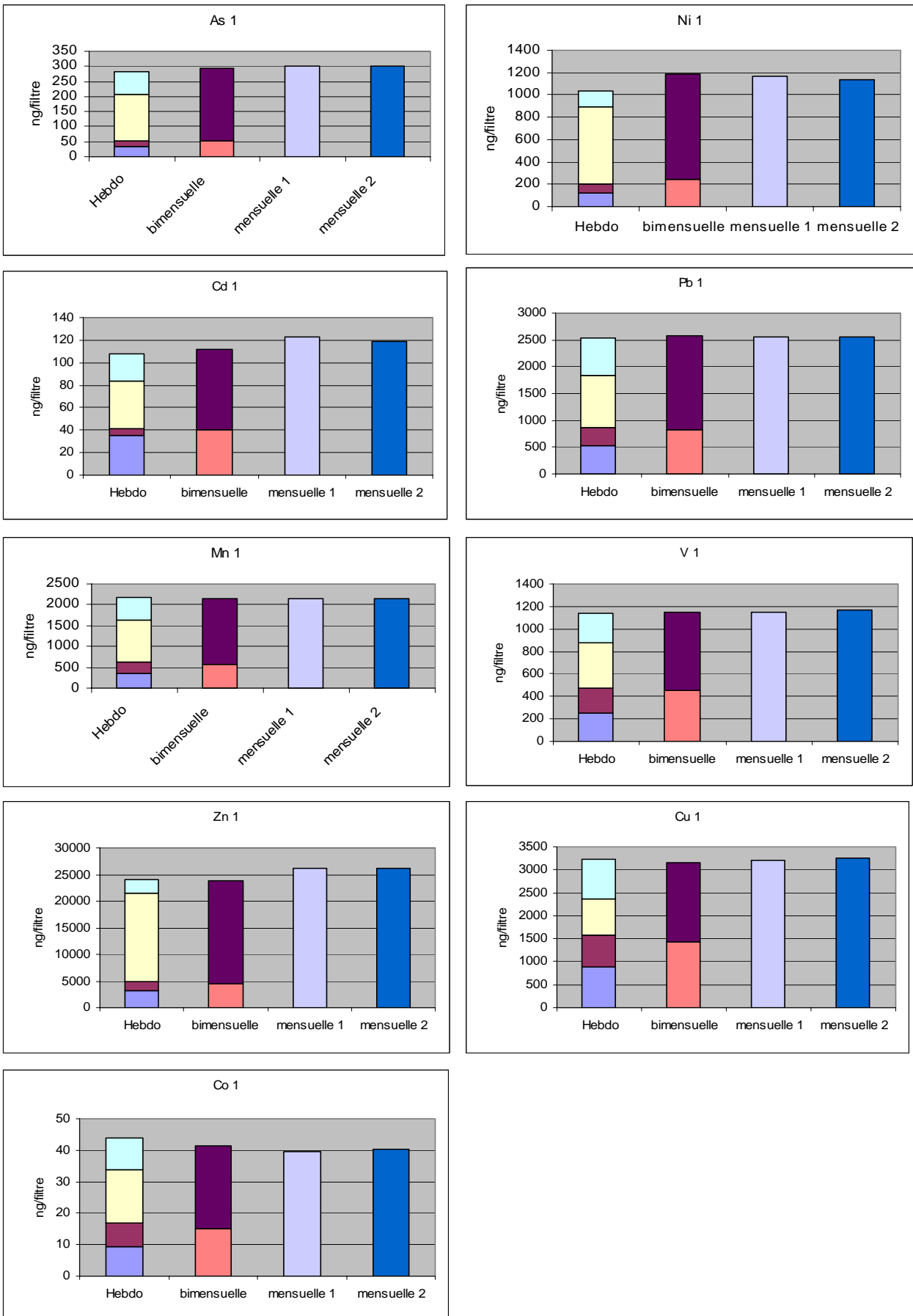
Tableau 9 : Ecarts entre les valeurs hebdomadaires cumulées (2 x 7 jours) et les valeurs bimensuelles cumulées (1x14 jours)

Ecart hebdo/bimensuel %	Mois 1	Mois 2	Mois 3	Mois 4	Mois 5	Mois 6
As	1,5	6,0	8,9	7,3	3,9	6,6
Ni	9,5	2,0	2,5	0,9	7,1	9,1
Cd	2,8	5,8	1,0	6,5	4,9	1,4
Pb	1,6	2,2	4,8	5,2	1,5	2,8
V	0,4	7,7	4,0	8,2	2,3	3,8
Cu	2,7	6,0	2,8	3,7	4,4	7,5
Mn	1,5	6,9	4,5	6,5	5,5	9,4
Co	8,6	9,9	6,1	8,7	6,7	10,9
Zn	1,1	7,9	4,7	3,3	2,5	3,4

Ecart défini comme la différence entre la somme des valeurs bimensuelles moins la somme des valeurs hebdomadaires divisée par la somme des valeurs bimensuelles et multipliée par cent

Comme au tableau 8, les écarts entre les concentrations hebdomadaires cumulées sur un mois (sommées de quatre filtres hebdomadaires) et des concentrations bimensuelles cumulées (sommées des deux filtres bimensuels) (tableau 9) ne montrent pas d'écarts significatifs pour les éléments réglementés (As, Cd, Ni et Pb).

Le Co présente à nouveau des écarts légèrement plus importants (mais inférieurs à 11%) que ceux des autres éléments du fait des teneurs très faibles pour cet élément.



Graphique 1 : Comparatif des teneurs hebdomadaires, bimensuelles et mensuelles lors du premier mois de test (en ng/filtre)

La représentation graphique des teneurs pour les quatre éléments réglementés ainsi que pour les autres éléments testés lors du premier mois d'essai confirme la bonne corrélation entre les prélèvements hebdomadaires cumulés, bimensuels cumulés et mensuels. Les graphiques pour les autres mois de l'étude sont disponibles en annexe 1.

On note également une grande similitude entre les deux prélèvements mensuels confirmant l'absence de problème lié à un phénomène de colmatage à long terme lors de ces essais durant une période relativement humide.

L'incertitude de mesure entre les deux estimations mensuelles peut être évaluée à partir de l'équation ci-dessous tirée de la norme EN ISO 20988 (A6) :

$$u(y) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (y_{(1,j)} - y_{(2,j)})^2}{2N}}$$

avec

$u(y)$ l'incertitude type

$y_{(1,j)}$ la valeur de l'échantillon mensuel 1

$y_{(2,j)}$ la valeur de l'échantillon mensuel 2

N le nombre total d'échantillons au cours des six mois

L'incertitude relative est calculée en divisant l'incertitude type par la concentration moyenne de l'ensemble des échantillons.

L'incertitude élargie se détermine selon la formule suivante :

$$U_p(y) = k \cdot u(y)$$

avec

$U_p(y)$ l'incertitude élargie

$u(y)$ l'incertitude type

k le facteur d'élargissement

Le facteur d'élargissement k est défini par le facteur t-student correspondant au degré de liberté (fonction du nombre d'échantillons présent) pour un intervalle de confiance bilatéral de 95%.

Tableau 10 : Incertitudes relatives obtenues à partir de deux prélèvements mensuels effectués en parallèle sur l'ensemble des 6 mois de test.

Analyte	Incertitude Relative (%)
As	4,3
Ni	2,9
Cd	4,0
Pb	4,3
V	2,6
Cu	3,7
Mn	4,3
Co	3,0
Zn	3,7

4.3 Conclusions

Bien qu'actuellement, peu d'AASQA développent des campagnes de prélèvement pour les métaux avec des périodicités supérieures à la semaine (périodicité recommandée par le LCSQA), la plupart des associations se sont montrées intéressées par une éventuelle extension.

L'intérêt est évidemment économique avec une réduction potentielle du nombre d'analyse mais aussi avec une diminution des interventions (changement de filtres) de techniciens sur le terrain. Il est également technique avec une réduction du nombre d'échantillons potentiellement invalidés liée à des teneurs inférieures aux limites de détection ou proches des valeurs de blancs de terrain.

Les problèmes éventuellement rencontrés pour un prélèvement mensuel sont liés à un colmatage du filtre notamment en zones très fortement chargées en particules ou lors d'épisodes de forte humidité (brouillard) comme cela a été occasionnellement observé par une AASQA.

Cependant, nos essais dans des conditions standards en milieu urbain de fond durant une période relativement humide n'ont pas fait apparaître de phénomène de colmatage. Reste à savoir si des conditions plus extrêmes (très forte charge particulaire, humidité très élevée) pourraient entraîner des résultats différents.

D'autre part, l'utilisation du Partisol 2025 en mode saturation de filtre permet d'ajuster automatiquement la durée d'échantillonnage jusqu'à l'obtention du début de colmatage du filtre. Le début de colmatage est détecté par une baisse du débit d'échantillonnage due à l'impossibilité de compenser l'augmentation de perte de charge du filtre. Cela entraîne un changement automatique de filtre, éliminant le risque de perte d'échantillon lors d'un prélèvement de longue durée (on cumule ainsi plusieurs filtres sur une période donnée s'il y a un phénomène de colmatage avéré).

Ces essais de prélèvement effectués dans des conditions normales sur une période bimensuelle et mensuelle ont montré la faisabilité technique de la méthode sans que cela impacte significativement la qualité des résultats pour les éléments réglementés (écart inférieur à 10%).

Il faut cependant rappeler que la période actuelle d'évaluation préliminaire ne permet pas une telle périodicité (prélèvement de 4 x 2 semaines ou 8 x 1 semaine équitablement répartie sur l'année).

On peut par contre réfléchir à une application future de ce dispositif (prélèvement supérieur à 7 jours) dans le cadre d'une surveillance qui serait obligatoire pour une couverture temporelle minimale de 50% (dépassement du seuil de l'UAT) sur certaines ZAS ou proche de sites industriels (au moins 6 filtres mensuels par exemple).

5 EXERCICE DE COMPARAISON ENTRE TECHNIQUES ANALYTIQUES ICP-MS ET ED-XRF

L'exercice d'intercomparaison européen organisé en 2007 par le JRC (ISPRA) sur des échantillons de poussières, de filtres et de solutions a permis de comparer différentes

techniques analytiques employées en Europe pour l'analyse des métaux réglementés dans l'air ambiant (résumé publié dans le rapport LCSQA 1/2 2007). Les valeurs obtenues par ED-XRF (Fluorescence X à Energie Dispersive) ont montré des résultats encourageants tout en faisant apparaître certaines limitations pour l'As (limite de détection trop faible) et le Cd (reproductibilité trop élevée).

D'autre part, le VMM (Vlaamse Milieu Maatschappij) en Belgique, qui effectue une surveillance réglementaire des métaux dans l'air ambiant en Flandre, utilise depuis plusieurs années cette technique pour l'analyse des métaux dans les PM₁₀.

Nous avons donc établi un protocole d'intercomparaison entre la méthode recommandée (ICP-MS) que nous maîtrisons avec ce laboratoire Belge expérimenté dans le domaine de l'ED-XRF afin de comparer les résultats au regard des critères de qualité préconisés par la directive européenne pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant.

Douze filtres en fibre de quartz de deux marques différentes (6 filtres Pall QAT-UP et 6 filtres Macherey-Nagel QF10) ont été soumis à un prélèvement simultané de particules PM₁₀ durant l'équivalent d'une semaine de prélèvement à 1m³/h sur le site de l'EMD à l'aide d'un Partisol Speciation.

Le choix des deux types de filtres s'est effectué sur la base de l'expérience du VMM dans ce domaine et sur la nécessité d'étalonner leur appareillage différemment en fonction du support de collecte, pouvant éventuellement entraîner des différences de sensibilité analytique.

Deux lots de 6 filtres chargés de particules de manière équivalente (3 Pall et 3 Macherey-Nagel) ont été analysés par chacun des deux laboratoires selon les méthodes décrites ci-après.

5.1 Protocole analytique de l'EMD.

L'Ecole des Mines de Douai a scrupuleusement suivi le protocole de la norme EN14902. L'attaque des filtres chargés et des filtres vierges a été effectuée au four micro-ondes (ETHOS Milestone) à 200°C dans un mélange de 8 mL de HNO₃ et 2 mL de H₂O₂ suprapurs pendant 20 mn (montée en température de 20 mn). Les minéralisations ont ensuite été diluées à 50 mL avec de l'eau ultra pure 18 MΩ.cm contenant un standard interne d'Indium à 1µg/L dans des tubes à centrifuger en Polypropylène lavés à l'acide.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un ICP-MS PE Elan 6100 DRC pour l'ensemble des échantillons de l'exercice d'intercomparaison bilatérale. Les étalons ont été obtenus à partir de solutions mono-élémentaires (1000 ppm) raccordées au NIST pour des gammes allant de 0,01µg/L à 5 µg/L. Des analyses de blancs d'acide et de contrôles qualité ont été effectuées tous les 10 échantillons.

5.2 Protocole analytique du VMM.

Le Vlaamse Milieu Maatschappij a effectué les analyses de filtres directement par 3D-ED-XRF (Fluorescence X à Energie Dispersive) sans préparation préalable des échantillons sur un appareil Epsilon 5 de marque PANalytical. Comme son nom l'indique, la méthode est basée sur l'irradiation par rayons X de l'échantillon et sur la mesure d'un spectre d'énergie issu de la fluorescence des électrons des couches

internes (couches K, L). Dans le cas de l'Epsilon 5, le rayonnement X est envoyé sur une cible secondaire permettant de réduire le bruit de fond et d'ajuster (polariser) la gamme de longueur d'onde en fonction des éléments à doser, augmentant ainsi la limite de détection.

Trois filtres chargés Pall QAT-UP et trois filtres chargés Macherey-Nagel QF10 ainsi que 5 filtres vierges de chaque type ont été analysés. Ils ont été irradiés pendant 250 s en utilisant 6 cibles secondaires différentes selon les éléments, soit une durée totale d'analyse de 25 mn par filtre.

L'appareil est calibré tous les 18 mois à l'aide de deux standards mono-élémentaires et de vingt standards multi-élémentaires. Ils sont d'abord analysés par ED-XRF puis minéralisés et analysés par ICP-MS selon le protocole EN14902.

Avant chaque début d'analyse, un filtre vierge, un filtre de contrôle et un standard en verre sont mesurés. Après l'analyse d'une trentaine d'échantillons, un filtre vierge ainsi qu'un des échantillons sont mesurés pour vérification. La dérive de la mesure par ED-XRF est également évaluée tous les mois. La limite de détection méthodologique (LDM) est calculée à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges suivant la formule générale : $LD = t_{\text{student}} \cdot \sigma$

σ est l'écart-type calculé à partir des dix mesures de concentrations.

5.3 Résultats des filtres vierges en quartz.

5.3.1 Résultats de l'EMD

La procédure décrite plus haut a été suivie pour 10 filtres vierges Pall QAT-UP et 10 filtres vierges Macherey & Nagel QF10.

Les résultats, exprimés en ng/filtre, sont regroupés dans les Tableaux 11 et 12. Les limites de détection méthodologiques, LDM, sont prises égales à 3 fois l'écart type de la moyenne des blancs de filtres vierges ($3 \sigma_{\text{blanc}}$) et la limite de quantification méthodologique est calculée selon l'équation : $LQM = 9 \sigma_{\text{blanc}}$.

Tableau 11 : Analyses des filtres vierges Pall effectuées par l'EMD.

ng/filtre	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
moyenne	0,3	0,1	13	1,7	119	38	33	39
LDM	1,4	0,2	6	1,8	997	74	4	70
LQM	4,1	0,7	18	5,5	2991	223	12	210

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

ng/filtre	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
moyenne	0,6	0,1	51	5,1	156	63	9	107
LDM	2,3	0,2	30	2,2	47	11	3	26
LQM	6,8	0,7	91	6,7	140	32	10	77

Les niveaux de blancs pour les quatre éléments réglementés sont du même ordre de grandeur pour les deux types de filtres bien que légèrement plus élevés dans le cas du Ni et du Zn pour les filtres Macherey-Nagel.

A noter que les LQm (Limites de quantification méthodologiques) obtenues répondent largement aux critères des LQm exigées (tableau 13) qui ont été définies dans le guide technique et méthodologique de l'analyse des métaux dans l'air ambiant (LCSQA 2/2 2007)

Tableau 13 – Limites de détection (LDm) et de quantification (LQm) de la méthode exigées en France (LCSQA) pour un volume d'air filtré de 168 m³

	As	Cd	Ni	Pb
<i>LDm exigées (ng/m³)</i>	0.06	0.05	0.40	0.30
<i>LDm exigées (ng/filtre)</i>	10	8	65	50
<i>LQm exigées (ng/filtre)</i>	30	25	200	150

5.3.2 Résultats du VMM

L'analyse des blancs a été effectuée sur 5 filtres vierges Pall QAT-UP et 5 filtres vierges Macherey-Nagel QF10 par le VMM selon la procédure décrite plus haut.

Tableau 14 : Analyses des filtres vierges Pall effectuées par le VMM.

ng/filtre	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
moyenne	3	-28	-56	43	-226	-18	29	30
LDM	25	150	70	140	80	50	50	200

Tableau 15 : Analyses des filtres vierges Macherey-Nagel effectuées par le VMM.

ng/filtre	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
moyenne	6	-51	-5	-60	-62	0	3	9
LDM	25	150	70	140	80	50	50	200

Les blancs de filtres ayant été mesurés sur seulement 5 filtres de chaque type, ces valeurs ne sont peut être pas totalement représentatives du blanc moyen attendu. Ils sont cependant systématiquement inférieurs à la limite de détection de la méthode fournie par le VMM mais présentent souvent des valeurs négatives et n'ont donc pas été soustraits aux teneurs des échantillons de filtres chargés.

5.4 Résultats des filtres chargés

5.4.1 Résultats de l'EMD

Les résultats des filtres chargés de particules de manière équivalente regroupés dans le Tableau 16 sont exprimés en ng/filtre après soustraction des blancs pour chaque type de filtres.

Tableau 16 : Analyses des filtres chargés effectuées par l'EMD.

ng/filtre	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
Pall-1	152	81	425	2670	1859	269	1369	13407
Pall-2	161	90	443	2819	1934	279	1489	14162
Pall-3	162	88	448	2862	2000	280	1501	14267
MN QF10-1	168	98	426	2887	2124	295	1558	14555
MN QF10-2	166	101	420	2998	2146	279	1605	14848
MN QF10-3	168	102	407	2958	2169	278	1583	14789

Tableau 17 : Coefficients de variation issus des analyses effectuées par l'EMD.

Analyte	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
Coef. Var. Pall (%)	3,3	5,4	2,8	3,6	3,7	2,0	5,0	3,4
Coef. Var. MN QF (%)	0,5	2,2	2,3	1,9	1,1	3,4	1,5	1,1
Coef. Var.Total (%)	3,7	9,0	3,6	4,0	6,2	3,0	5,7	3,7

On observe une très bonne reproductibilité des teneurs (< 9%) pour tous les éléments mesurés et quel que soit le type de filtre analysé.

5.4.2 Résultats du VMM

Les résultats regroupés dans le Tableau 18 sont exprimés en ng/filtre pour chaque type de filtres, sans soustraction des blancs de filtre.

Tableau 18 : Analyses des filtres impactés effectuées par le VMM.

ng/filtre	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
Pall-1	91	42	349	2635	1686	498	1185	15383
Pall-2	39	-156	432	2612	1838	530	1288	16263
Pall-3	75	80	432	2700	1708	494	1252	15128
MN QF10-1	30	-59	410	2517	1862	548	1107	15706
MN QF10-2	25	-54	447	2589	1829	522	1127	15965
MN QF10-3	47	224	424	2498	1920	524	1180	16134

On observe une plus grande dispersion des résultats pour l'As et le Cd présentant parfois des valeurs négatives.

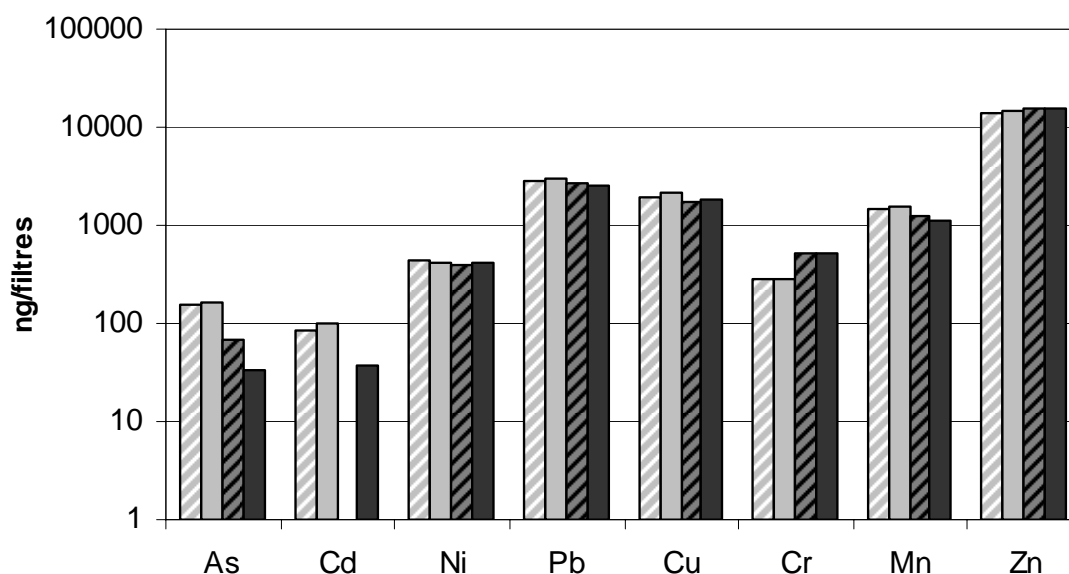
Les teneurs en Cr sont par contre plus élevées que pour les mesures par ICP-MS.

Tableau 19 : Coefficients de variation issus des analyses effectuées par le VMM.

Analyte	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
Coef. Var. Pall (%)	38,6	-1110,1	11,9	1,7	4,7	3,9	4,2	3,8
Coef. Var. MN QF (%)	33,9	435,1	4,3	1,9	2,5	2,7	3,3	1,4
Coef. Var.Total (%)	51,6	1030,8	8,4	2,9	5,1	3,9	5,9	2,8

Une bonne reproductibilité (< 12%) des teneurs élémentaires entre les filtres quel que soit le type de filtre est confirmée pour tous les éléments sauf pour l'As et le Cd.

5.5 Comparaison des résultats pour les deux techniques analytiques et les deux types de filtres



Graphique 2 : Comparaison des teneurs en éléments (échelle log) sur filtres Pall (motifs hachurés) et sur filtres Macherey-Nagel (motif non hachurés) pour les échantillons analysés par l'EMD (couleurs claires) et par le VMM (couleurs plus sombres)

Les différences observées entre les teneurs moyennes sont relativement faibles dans le cas du Ni, Pb, Cu, Mn et Zn quel que soit le type de filtre utilisé.

Dans le cas du Cr, la valeur plus importante mesurée par ED-XRF (environ 46% en moyenne plus élevées) est facilement expliquée par le faible taux de récupération de la méthode d'extraction précédant l'analyse ICP-MS (taux de récupération moyen du chrome obtenu : 49%) qui sous-estime donc fortement la valeur réelle pour cet élément. On confirme ici que la norme EN 14902 appliquée lors de cet exercice ne convient pas à la mesure du Cr dans l'air ambiant.

Tableau 20 : Ecart relatif entre le VMM et l'EMD sur les mesures des filtres chargés

Analyte	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Mn	Zn
Ecart Relatif VMM-EMD(%)	-68,6	-86,2	-3,0	-9,6	-11,4	85,6	-21,6	9,9

Pour le Cd, l'ED-XRF sous-estime les teneurs par rapport à la méthode ICP-MS, ce qui est sans doute lié aux limites de détection de la méthode trop fortes par rapport aux concentrations mesurées lors de cet exercice (milieu urbain de fond).

Pour l'As, un constat similaire est effectué bien que les teneurs obtenues soient en théorie supérieures aux limites de détections fournies par le VMM qui sont de ce fait sans doute un peu sous-estimées.

5.6 Conclusions

Cet exercice d'intercomparaison analytique entre la technique ICP-MS (préconisée par la norme EN 14902) nécessitant une minéralisation préalable des échantillons et la technique ED-XRF sans minéralisation préalable sur filtres en fibre de quartz a permis de mettre en évidence plusieurs points :

- les éléments Ni, Pb, Cu, Mn et Zn sont mesurés correctement selon les deux procédures avec une reproductibilité inférieure à 14% pour des teneurs en milieu urbain de fond, permettant de répondre aux critères de qualité des directives européennes pour le Ni (40%) et le Pb (25%).
- Le Cr présente de meilleurs résultats par ED-XRF, technique ne nécessitant pas de minéralisation préalable des échantillons. La norme EN14902 développée pour l'As, Ni, Cd et Pb ne permet pas un taux de récupération quantitatif pour le Cr.
- Le Cd présente des teneurs trop faibles en milieu urbain lors d'un prélèvement de 168m³ pour pouvoir être détectées par ED-XRF selon les critères de qualité requis par la directive européenne (40%).
- L'As mesuré par ED-XRF présente également des écarts significatifs par rapport à la méthode de référence sans doute liés à une limite de détection trop élevée par rapport aux teneurs rencontrées.

On peut considérer qu'un prélèvement sur une plus longue période (mensuel par exemple) ou à proximité de sources d'émission en métaux permettrait de pallier ces difficultés pour le Cd et l'As et d'envisager la méthode ED-XRF comme une alternative aux méthodes de référence (SAA et ICP-MS).

6 INTERCOMPARAISON EUROPEENNE ORGANISEE PAR L'IRMM EN VUE DE LA FABRICATION DE MATERIAUX DE REFERENCE CERTIFIES POUR DES PM10 EN METAUX

Dans le cadre du groupe de discussion AQUILA, il est apparu que les matériaux de référence certifiés (MRC) pour l'analyse des métaux et HAP qui sont à surveiller dans l'air ambiant dans le cadre de la 4^{ième} directive européenne étaient peu nombreux et peu adaptés à la validation des protocoles analytiques appliqués aux PM₁₀. En effet, le standard américain NIST 1648 (poussières urbaines) évoqué dans la norme EN 14902 a longtemps été en rupture de stock (un nouveau lot désigné NIST 1648a est à nouveau disponible) alors que le standard japonais NIES 8 (particules de pots d'échappement) se révèle très chargé en matière organique. De plus, ces MRC ne sont pas certifiés au niveau de leur granulométrie qui peut donc dépasser les 10µm.

L'organisme de standard européen IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) s'est donc proposé pour produire un nouveau matériau de référence certifié de granulométrie PM₁₀ pour les métaux réglementés et les HAP. Pour cela, des MRC déjà existants et des nouveaux prélèvements de différents types de matériaux

ont été testés par l'IRMM puis ont été proposés à l'analyse auprès de plusieurs laboratoires européens dans le cadre d'une étude de faisabilité.

6.1 Principe de l'étude de faisabilité d'un MRC pour les métaux et HAP dans les PM10

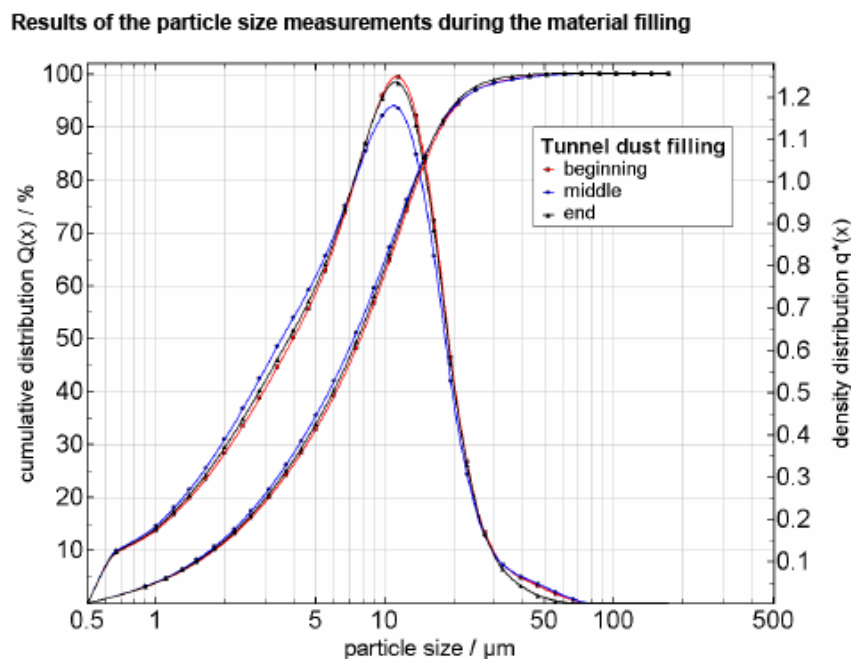
Le principe de cette étude repose sur le test de plusieurs types de matériaux susceptibles de répondre au critère de taille (granulométrie) et de concentrations généralement rencontrées dans l'air ambiant. Après avoir effectué un sondage auprès de laboratoires européens sur leurs desiderata concernant le futur MRC, l'IRMM a sélectionné les 5 matériaux suivants :

- le BCR-605 (poussières urbaines certifiées pour le $Pb(Me)_3$)
- le BCR-723 (poussières de route certifiées pour Pd, Pt et Rh)
- des poussières de tunnel
- des poussières de filtre récoltées en hiver
- des poussières de filtre récoltées en été

Bien que le MRC ait été testé par l'IRMM pour les métaux et les HAP, notre laboratoire n'a participé qu'à la campagne de faisabilité pour les métaux et seule cette partie sera présentée mais l'ensemble des données sont accessibles dans le rapport intitulé : Development of particulate matter certified reference materials PM₁₀ CRMs, Final report, EUR 23244 EN - 2008. Les éléments suivants ont fait l'objet de cette étude: As, Cd, Ni, Pb, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, V et Zn.

6.2 Protocole de sélection du MRC

Une première étape a consisté à réduire la taille des particules de poussières sélectionnées (~ 500 μm) jusqu'à une taille compatible avec les PM₁₀ à analyser. Parmi plusieurs méthodes de broyage, la méthode par jet (Jet Mill) a été sélectionnée, permettant de réduire la taille des particules de façon homogène (90% < 25 μm)



Graphique 3 : Distribution en taille des particules de tunnel après leur broyage

Des essais d'homogénéité ont également eu lieu faisant apparaître une incertitude de l'ordre de 1,5% quel que soit le matériel testé pour les 4 métaux réglementés. La masse minimale de particules à prélever pour atteindre ce résultat a été estimée à 50 mg.

Une étude de stabilité à court terme a été entreprise pour les poussières de tunnel et de filtres, démontrant que pour les éléments traces, le futur MRC peut être conservé à température ambiante pendant 4 semaines.

6.3 Conclusions

A la suite de cette étude de faisabilité, il a été démontré que la poussière de tunnel était un bon candidat pour un MRC sur les métaux (également pour le Benzo(a)Pyrène).

L'étude d'homogénéité suggère une masse de 50 mg pour atteindre une incertitude de 2%.

Le matériel de référence proposé reflète bien les teneurs naturelles mais présente une forte variabilité des teneurs pour chaque élément induisant des facteurs de dilution très différents.

La stabilité à court terme du MRC est assurée à température ambiante pour les métaux sur une période de 4 semaines.

Une étude de stabilité à long terme est en cours jusqu'à la mi-2009.

7 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.

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.

Le projet de norme spécifie 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). La méthode s'applique à des mesures de dépôt en zones rurales et éloignées des sources, en zones industrielles et en zones urbaines.

Cette norme vise à répondre à la mesure des éléments réglementés dans les dépôts atmosphériques en proposant 3 différentes techniques de prélèvement (dépôt total à

l'aide de jauges avec ou sans entonnoirs et dépôts humides) en fonction des typologies de site de surveillance (urbain, rural, industriel) et des flux atmosphériques qui en découlent.

Le projet de norme a été soumis à enquête probatoire (5 novembre 2008) au niveau national et les commentaires seront transmis au CEN pour d'éventuels amendements.

Une réunion du groupe de travail pourrait avoir lieu en 2009 en fonction des précisions demandées par la commission.

8 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE EN VUE DU DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE SUR FILTRES POUR LES METAUX DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

8.1 Contexte

Conformément aux recommandations de la 4^{ème} directive fille, les AASQA effectuent régulièrement des mesures de métaux dans l'air ambiant. Toutefois, pour pouvoir comparer les évolutions des concentrations de métaux dans le temps et dans l'espace, il convient de s'assurer de la qualité des mesures effectuées.

De plus, des campagnes d'intercomparaison sur les métaux sont réalisées tous les 2 ans en France avec les laboratoires d'analyse susceptibles d'être consultés par les AASQA pour effectuer l'analyse de leurs prélèvements, ceci dans le but de vérifier leurs compétences et la qualité de leurs mesures. Par conséquent, les organisateurs d'intercomparaisons doivent disposer de moyens techniques performants pour pouvoir exploiter les résultats obtenus lors de ces campagnes.

Ces deux points impliquent une traçabilité des analyses, par exemple via l'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC) qui permettent de valider la méthode d'analyse, d'assurer la justesse, la fidélité et d'établir la traçabilité métrologique des résultats obtenus aux unités internationales.

8.2 Objectif

Cette étude bibliographique a donc pour objectif de réaliser un inventaire des MR disponibles et d'évaluer la nécessité de développer un MRC en adéquation avec les besoins des AASQA.

8.3 Résultats

La liste des matériaux disponibles sur le marché est donnée dans le tableau ci-après.

Tableau 21 : Liste des matériaux disponibles sur le marché

Code matériau	Producteur	Type de matériaux	Valeur certifiée	Année de certification
BCR-038	IRMM	Métaux dans la cendre de charbon	Fraction de masse	2007
BCR-128	IRMM	Métaux dans la cendre volante (BCR-038) sur filtre artificiel	Densité superficielle	2007
BCR-545	IRMM	Poussière de soudure (Cr tot et Cr(VI)) chargée sur filtre	Fraction de masse	2007
CRM N° 8	NIES	Particules d'échappement des véhicules	Pourcentage en poids (pour les majeurs), fraction de masse (pour les éléments en trace)	-
Etude de faisabilité	IRMM	Particules PM ₁₀ (métaux et AHP)	Fraction de masse et masse/m ³	2008
SRM-2783	NIST	Particules PM _{2.5} sur filtre (métaux)	Masse de métaux chargés sur filtre	2002
SRM-1648a	NIST	Particules urbaines (métaux)	Pourcentage en poids (pour les majeurs), fraction de masse (pour les éléments en trace)	2008

8.3.1 Description du matériau de référence BCR-038

L'activité industrielle, notamment la production d'énergie, l'incinération, la métallurgie, engendre des poussières, dont le contenu peut avoir des impacts nuisibles sur la santé. Pour cette raison, la poussière est régulièrement ramassée sur des filtres et mesurée afin de surveiller la qualité de l'air à laquelle les travailleurs dans les industries ou la communauté environnante sont exposés.

Les mesures peuvent être faites soit par des techniques destructives soit par des méthodes non destructives, comme la fluorescence à rayon X (XRF) ou la *Proton Induced X-Ray Emission* (PIXE).

Pour vérifier la qualité des analyses par les méthodes de minéralisation, le Bureau Communautaire de Référence (BCR) a produit en 1981 une cendre volante certifiée contenant les éléments suivants : As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Zn et Na (BCR-038).

8.3.2 Description du matériau de référence BCR-128

Afin de répondre aux besoins des laboratoires utilisant des méthodes non destructives, le BCR a travaillé sur la certification de filtres stables chargés de poussière (BCR-128). Toutefois, la certification de la teneur de métaux en traces n'est pas possible sur des vrais filtres en papier, car ce ne sont pas des matériaux stables. Il a donc été nécessaire de fixer la poussière dans une matrice simulant un filtre en papier. Cela a été réalisé grâce à une feuille de méthylcellulose qui se comporte de la même façon qu'un filtre en papier lors de l'analyse (par contre, seuls les éléments C, H, O et N sont présents sur la feuille de méthylcellulose).

Le BCR-128 a été préparé à partir du BCR-038.

La technique qui consiste à impacter les composés sous forme de tâches (*spotting*) sur des filtres en papier n'a pas été appliquée, parce que des effets de gradient de concentration peuvent se produire sur la surface. Une autre technique parfois utilisée, comme l'évaporation de métaux purs sur une matrice de nylon, n'a pas non plus été retenue, parce qu'elle ne produit pas de matériaux réalistes pour les analyses.

La technique qui a été retenue est plus pratique et consiste à tremper une feuille stable et mince dans une poussière ou une cendre, en admettant que la cendre est dispersée d'une façon homogène sur la feuille. Cette condition d'homogénéité peut être obtenue par suspension homogène de la cendre dans une solution aqueuse.

La méthylcellulose (MC 4000 CP) a été purifiée en la lavant avec de l'eau à 90-95 °C pendant 1,5 heures. Après filtration, la poudre a été séchée sous un flux laminaire en utilisant une irradiation infrarouge. Environ 30 g de MC ont été mélangés avec 250 ml d'eau chaude jusqu'à l'homogénéité complète (environ 8 h à 0 °C).

Une suspension de cendre volante a été préparée en mélangeant une quantité précisément connue de BCR-38 avec de l'eau, la solution de MC et une solution contenant un traceur radioactif (^{42}K). La présence d'un traceur radioactif a été utilisée ensuite pour calculer la densité superficielle de chaque filtre (en comparant l'activité du filtre et l'activité initiale de la suspension).

La suspension a été finalement étalée en couche fine (750 μm) sur des plaques en verre. Les plaques ont été séchées sous irradiation infrarouge. Les feuilles sèches ont été détachées du verre et découpées en forme de filtres ronds.

Des filtres « blancs » ont été aussi préparés selon la même procédure sans l'ajout de la cendre.

8.3.3 Description du matériau de référence BCR-545

Le MRC BCR-545 est certifié pour la teneur de Cr(VI) et Cr total dans une poussière de soudure chargée sur filtre.

Le Cr(III) et le Cr(VI) diffèrent pour leur toxicité sur la santé humaine et leur biodisponibilité. Le Cr(III) est essentiel pour le métabolisme du glucose, des lipides et des protéines, tandis que les effets nuisibles du Cr(VI) pour les organismes vivants sont largement connus. Le Cr(VI) est aussi un cancérigène violent pour l'appareil respiratoire, demandant un contrôle constant de l'air des milieux de travail. Le dosage de la teneur totale de Cr ne fournit donc pas des informations suffisantes sur les possibles risques pour la santé.

Les filtres BCR-545 ont été chargés avec de la poussière de soudure ramassée dans des sites industriels en utilisant un système pour l'échantillonnage d'air « Sputnik ».

L'échantillonneur consiste en une chambre à vide ronde en acier contenant 100 « relieur » de filtres. Deux pompes assurent un vide de 0,66 bar dans la chambre qui, à son tour, assure un débit homogène de 2 L/min à travers chaque filtre. Les particules de poussière sont transportées sur les filtres à travers un tunnel conique monté sur la chambre à vide.

La charge de filtres a été déterminée par pesée avant et après l'exposition. La valeur moyenne de poussière chargée était égale à 2,565 mg/filtre et la teneur de Cr(VI) sur les filtres correspondait à la teneur normalement trouvée sur les filtres dans les milieux de travail (environ 100 µg/filtre).

La distribution en taille des particules détermine le degré auquel les fumées peuvent être inhalées et la façon de se déposer dans l'appareil respiratoire. La méthode analytique "*Scanning transmission electron microscopy*" (STEM) des fumées de soudure a donc été utilisée et a montré un agglomérat des particules. Les particules, qui ont tendance à former des longues chaînes, ont un diamètre d'environ 0,2 µm et sont constituées d'alcalichromates et de silicates de Na, K, Mn, Fe, Ni et Cu. La méthode analytique "*Energy dispersive spectroscopy*" (EDS) a été utilisée pour avoir une analyse élémentaire qualitative, indiquant une distribution inhomogène dans l'agglomérat.

8.3.4 Description du matériau de référence CRM N°8

Les CRM N°8 « particules d'échappement de véhicule » du NIES ne sont pas des filtres. Ils ont été préparés à partir des particules ramassées avec des précipitateurs électrostatiques dans des ventilateurs reliés à un tunnel autoroutier. Les précipitateurs électrostatiques étaient placés entre des filtres en tissu. Des analyses préliminaires ont démontré que très peu de matériau provenait du sol.

Environ 7 kg de matériel a été utilisé pour la préparation du matériau. Une attention particulière a été prêtée pour les manipulations du matériel, à cause des risques potentiels pour la santé, car le matériel relargue facilement un nuage de poussière et une odeur irritante d'essence : il a donc été traité sous conditions humides.

Trois méthodes ont été examinées afin de produire un matériau homogène et facile à manipuler.

La première méthode pour produire le matériau sous forme de tablettes a été abandonnée en raison de la difficulté de produire des tablettes homogènes et en raison du risque de contamination.

La seconde méthode pour obtenir le matériau par sédimentation des granulés a été abandonnée à cause de la dissolution d'autres composants inorganiques.

Finalement, la technique choisie a été la production du matériau par formation des particules en séchant le matériel après avoir constitué une pâte. La procédure a été la suivante : les particules ont été mélangées avec de l'éthanol à 35% pour obtenir une pâte, qui a été ensuite séchée à l'air, séchée au four, transformée en poudre fine, et tamisée. Après cette étape, le matériau préparé n'était pas homogène pour certains éléments, surtout à cause de la déposition de composants inorganiques solubles dans l'eau pendant le séchage. Le produit a été donc homogénéisé dans un conteneur de polyéthylène pendant 2 heures, puis mis en flacons en verre.

Le test d'homogénéité sur les flacons en verre a été effectué par ICP-optique et absorption atomique.

Des valeurs certifiées sont fournies pour Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Na, Ni, Pb, Sb, Sr, V et Zn et des valeurs de référence sont données pour Ag, Br, Ce, Cs, Eu, La, Lu, Mo, P, Rb, Sc, Se, Sm et Th.

Le certificat ne mentionne pas de test de stabilité, ni de dates de péremption.

8.3.5 Description des matériaux de référence en développement par l'IRMM

Les matériaux IRMM produits pour l'étude de faisabilité ne sont pas des filtres.

Quatre matériaux ont été testés comme matière première pour le MR : BCR-723 (poussière routière certifiée pour Pd, Pt, Rh), BCR-605 (poussière routière certifiée pour le triméthylétain), poussière d'hiver et d'été sur filtres (ramassée sur les systèmes de ventilation de l'IRMM) et poussière de tunnel (ramassée en Pologne).

Tous les matériaux ont été analysés pour vérifier la présence de métaux et d'HAP.

L'étude de faisabilité a montré que :

- ✓ Il était possible de réduire la dimension des particules dans la matière première jusqu'au niveau cherché, notamment PM₁₀. Cela a été obtenu grâce à un moulin à jet,
- ✓ Tous les matériaux testés étaient appropriés en terme de composition (métaux et HAP), en reflétant les conditions environnementales réelles,
- ✓ L'inhomogénéité pour les HAP dans le matériau du tunnel était un peu trop élevée, probablement à cause de l'inhomogénéité du matériel dans le tunnel lui-même et l'influence des variations des saisons.

8.3.6 Description du matériau de référence SRM 2783

Les SRM 2783 (NIST) consistent en des échantillons de particules sur des filtres à membrane de polycarbonate.

Le matériel aérosol déposé est représentatif de la taille des particules PM_{2.5} avec une concentration élémentaire typique de celle d'une zone urbaine industrielle.

Des difficultés rencontrées lors du ramassage du matériel par l'EPA, ont obligé le NIST à utiliser un lot de matériau préparé précédemment par l'IAEA à Vienne.

La poussière a été ramassée avec un aspirateur à partir de filtres électrostatiques de conduites de l'air dans un hôpital. Environ 9 kg de matériel a été ramassé pendant une période de 15 mois. Tout le matériel a été rassemblé et tamisé à la taille de 70 µm. Le matériel a été ensuite homogénéisé avec un mélangeur pendant 4 heures. Une portion de ce matériel a été moulue trois fois dans un moulin à jet pour obtenir une distribution plus homogène des particules les plus fines afin de simuler la fraction respirable de l'aérosol urbain.

Le matériel a été mis en suspension. A travers un système de filtrage à vide, la matière aérosol en suspension a été déposée sur les filtres. Après avoir filtré jusqu'au séchage, les filtres ont été enlevés de l'appareillage de filtration et laissés séchés sous un flux d'air.

Il est à noter qu'aucune fixation ni revêtement de la surface n'ont été utilisés sur les filtres. Les filtres ont été montés sur des PetriSlide® Millipore récipient.

L'homogénéité du chargement des filtres a été testée par activation neutronique (INAA) sur 30 filtres.

Les éléments certifiés sont : Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K.

8.3.7 Description du matériau de référence SRM 1648a

Le SRM 1648a (NIST) est constitué de particules fournies en vrac dans des bouteilles de 2g qui ont été collectées en milieu urbain (St Louis, USA) en 1976-77 sur une période de 12 mois à l'aide de filtres à manches. Le matériel est issu du même prélèvement que le SRM 1648 certifié en 1978.

Environ 8 kg de particules ont été passées à travers un tamis pour éliminer les fractions les plus grossières puis mélangées jusqu'à une parfaite homogénéisation.

Les mesures ont été effectuées par fluorescence X à longueur d'onde dispersive (WDXRF), par *Proton Induced X-Ray Emission* (PIXE), par Activation neutronique (INAA), par absorption atomique en four graphite (GF-AAS) ou par activation photonique (PAA).

Des valeurs certifiées sont fournies pour les 24 éléments suivants : Al, As, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sr, Ti, V et Zn.

Des valeurs de référence sont données pour les 8 éléments suivants : Ag, B, Cs, La, Se, Si, Sm et W.

Des valeurs moyennes estimées sont données à titre d'information et sans écart type pour le C_{total} , C_{org} , C_{element} , Hf, Sc et Th.

La distribution granulométrique indique que 90% de ces particules sont inférieures à 30,1 μm . Le certificat est valable jusqu'en 2027.

8.4 Conclusions

Malgré l'augmentation de la demande de matériaux de référence certifiés pour les métaux dans les particules, leur disponibilité reste assez limitée, probablement à cause de la difficulté de collecter une quantité suffisante de matière première.

Un des paramètres qui peut d'avantage influencer les résultats des analyses pour le dosage des métaux est la minéralisation. L'étude bibliographique montre qu'à l'heure actuelle très peu de matériaux de référence de particules sur filtre certifiés pour la teneur de métaux sont disponibles pour les laboratoires d'analyse : en effet, seulement deux, notamment le BCR-128 et le SRM-2783, sont disponibles sur filtres. De plus, le BCR-128 n'est caractérisé que pour le chrome.

Pour cette raison, le LNE a proposé de lancer en 2009 une étude de faisabilité pour la production d'un matériau de référence de particules sur filtre caractérisé pour la teneur de métaux.

Afin d'éviter les difficultés liées au ramassage d'un matériel, notamment le temps nécessaire (au moins quelques mois pour avoir une quantité suffisante) et l'inhomogénéité des milieux réels, l'étude pourrait être conduite sur des particules de charbon.

Un des points délicats sera la mise au point de la technique de chargement des filtres pour obtenir une distribution homogène.

8.5 Références

- ✓ Rapport final BCR 128, IRMM.
- ✓ Rapport final BCR 038, IRMM.

- ✓ Rapport final BCR 545, IRMM
- ✓ S. Dyg, T. Anglov, J.M. Christensen, Anal. Chim. Acta, (1994) 286, 273
- ✓ K. Vercoutere, R. Cornelis, S. Dyg, L. Mees, J.M. Christensen, K. Byrialis B. Aaen, Ph. Quevauvillier, Mikrochim. Acta, (1996) 123, 109
- ✓ Certificat d'analyse SRM 2783, NIST
- ✓ Certificat d'analyse SRM 1648a, NIST
- ✓ Rapport final PM₁₀ CRM, IRMM
- ✓ Certificat du MRC N°8, NIES

8.6 Glossaire

BCR	Bureau Communautaire de Référence
CRM	Certified Reference Material
EPA	Environmental Protection Agency
IAEA	International Atomic Energy Agency
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
NIES	National Institute for Environmental Studies
NIST	National Institute of Standards and Technology
SRM	Standard Reference Materials

9 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 2008, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats ainsi que la transmission d'informations vers les AASQA. Nous avons également cherché à 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^{ème} directive européenne » : nouveaux polluants » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant.
- La comparaison de prélèvements de PM₁₀ sur filtres en fibre de quartz hebdomadaires, bimensuels et mensuels afin d'évaluer les éventuelles incertitudes associées à une telle extension.
- La comparaison entre les méthodes d'analyses des métaux réglementés par ICP-MS et par ED-XRF au regard des critères de qualités exigés par la directive.
- La participation à une étude de faisabilité européenne organisée par l'IRMM en vue de la fabrication de matériaux de référence certifiés pour les métaux dans les PM₁₀.
- La validation du projet de norme EN 15841 du groupe CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques.
- Une étude de faisabilité bibliographique avec le LNE pour le développement d'étalons de référence sur filtres pour les métaux dans les particules atmosphériques.

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis six ans s'avère confortée par l'intérêt continu et croissant que lui portent les AASQA (4635 filtres distribués au cours de l'année 2008 auprès de 21 associations).

Le groupe de travail sur les incertitudes et le comité de suivi sur le Benzène, métaux et HAP se sont réunis régulièrement au cours de l'année 2008 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.

Au vu des résultats de l'étude menée en milieu urbain, l'extension du prélèvement des métaux sur filtre en fibre de quartz jusqu'à un mois à l'aide d'un Partisol 2025 ($1\text{m}^3/\text{h}$) est techniquement faisable (écart inférieur à 10% entre prélèvements hebdomadaires et mensuels). Les éventuels problèmes de colmatage, sans doute rares, peuvent être contournés par la programmation du préleveur en mode saturation. Cette extension ne peut cependant pas être envisagée pendant la période d'évaluation préliminaire qui impose un prélèvement au cours de 8 semaines équitablement réparties sur l'année.

L'étude d'intercomparaison entre la méthode de référence ICP-MS utilisée par l'EMD et la méthode d'analyse non destructive 3D-ED-XRF mise en œuvre par le VMM (Belgique) est concluante pour les éléments Ni, Pb, Cu, Mn et Zn. L'As et le Cd présentent cependant des teneurs en milieu urbain de fond trop faibles pour la méthode par fluorescence X pour être quantifiées selon les critères de qualité requis par la 4^{ème} directive fille.

L'étude de faisabilité d'un MRC pour les métaux et les HAP dans les PM₁₀ organisée au niveau européen par l'IRMM a démontré que la poussière de tunnel était un bon candidat. Ce matériau présente une bonne homogénéité (<2% sur moins de 50mg), reflète bien les teneurs naturelles et présente une bonne stabilité à court terme à température ambiante (4 semaines) pour les métaux. Une étude de stabilité à long terme est en cours.

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 du 25 au 27 mars 2008 à Helsinki. Le projet est actuellement soumis à enquête probatoire au niveau de chaque pays et fera sans doute l'objet d'amendement en 2009 avant adoption définitive.

Après enquête, le manque flagrant de matériau certifié de référence sur filtre (contrairement aux matériaux en poudre déjà disponibles) pour la validation du mesurage des métaux dans l'air ambiant au niveau mondial confirme le LNE dans sa volonté de développer un tel matériau basé sur le dépôt sur filtre de particules de charbon.

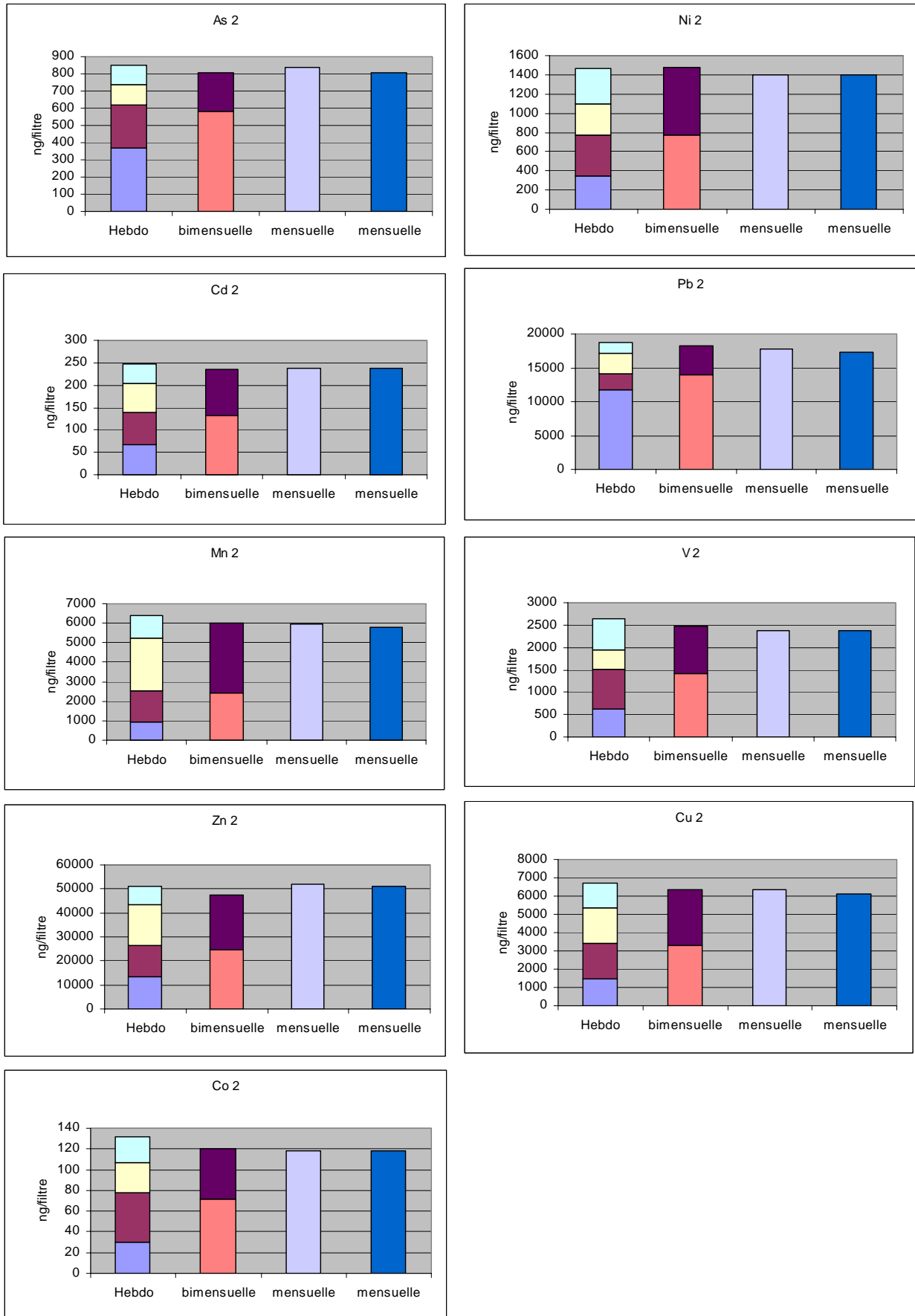
Des perspectives peuvent être envisagées pour le futur :

- Maintenir une surveillance de la qualité des résultats par des campagnes régulières d'inter-comparaison (actuellement tous les deux ans) auprès des

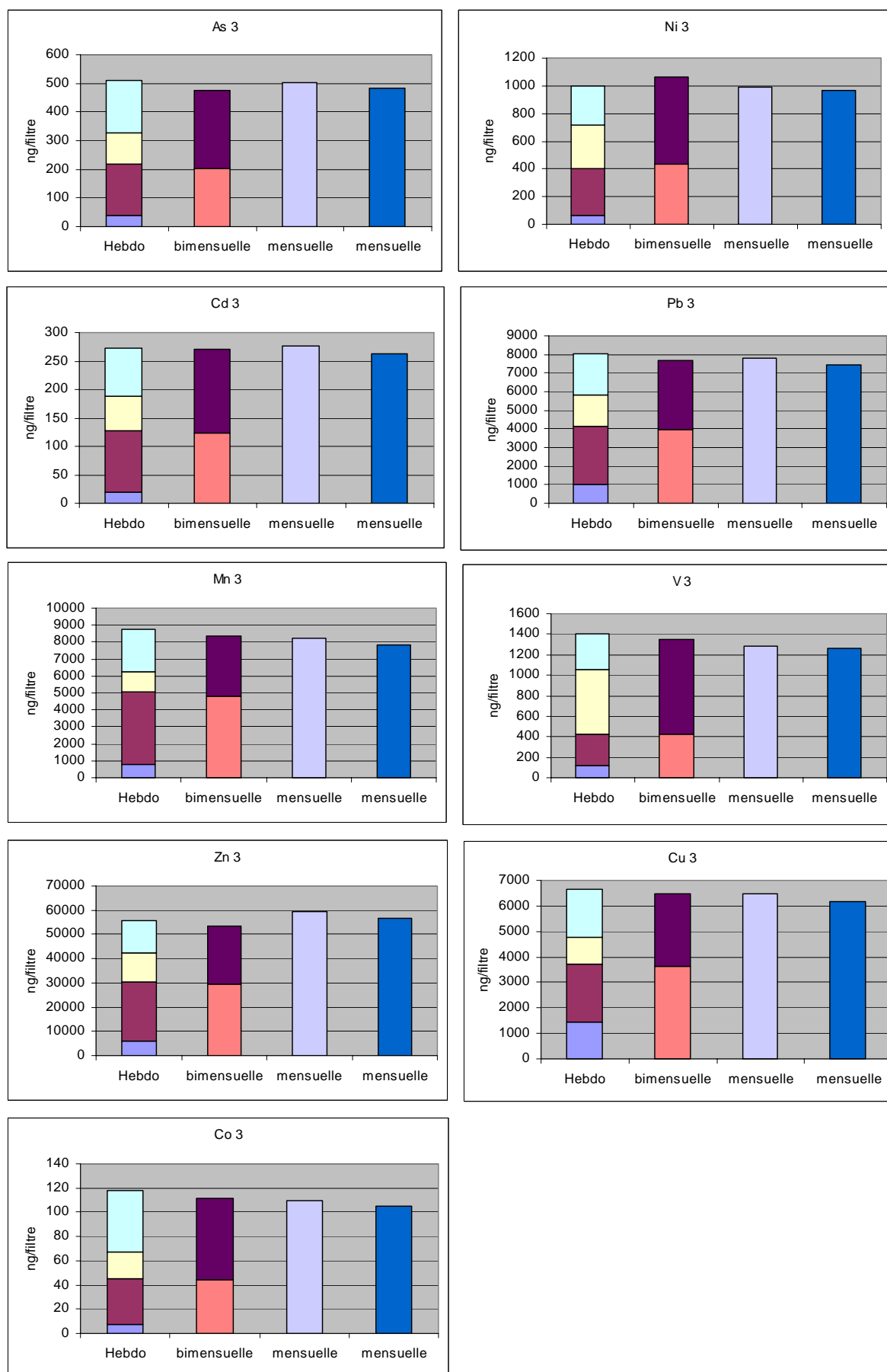
laboratoires d'analyse intégrant l'ensemble du protocole analytique (minéralisation et analyse chimique) ou auprès d'instances européennes (IRMM, JRC, ...).

- Poursuivre les efforts engagés dans le suivi des techniques de prélèvement et d'analyse permettant de simplifier les procédures et de réduire les coûts, tout en maintenant les critères de qualité. 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 et aux recommandations des directives et des normes en place.
- Envisager toute évolution tant au niveau analytique que de celui du prélèvement ou de la modélisation permettant une meilleure efficacité en terme de stratégie de surveillance de la qualité de l'air en rapport avec la 4^{ème} directive fille.
- Réfléchir au développement de la surveillance des métaux en air intérieur :
 - techniques de prélèvement différentes (très faible débit, système silencieux)
 - moyens d'analyse plus sensibles
 - stratégie de prélèvement adaptée
 - identification des sources potentielles....
- Mettre en œuvre une méthodologie claire et précise en vue de l'estimation des incertitudes de prélèvement et de mesure des métaux dans l'air ambiant sur une base de données cohérentes et représentatives des teneurs rencontrées par les AASQA (dans le cadre du GT incertitude).

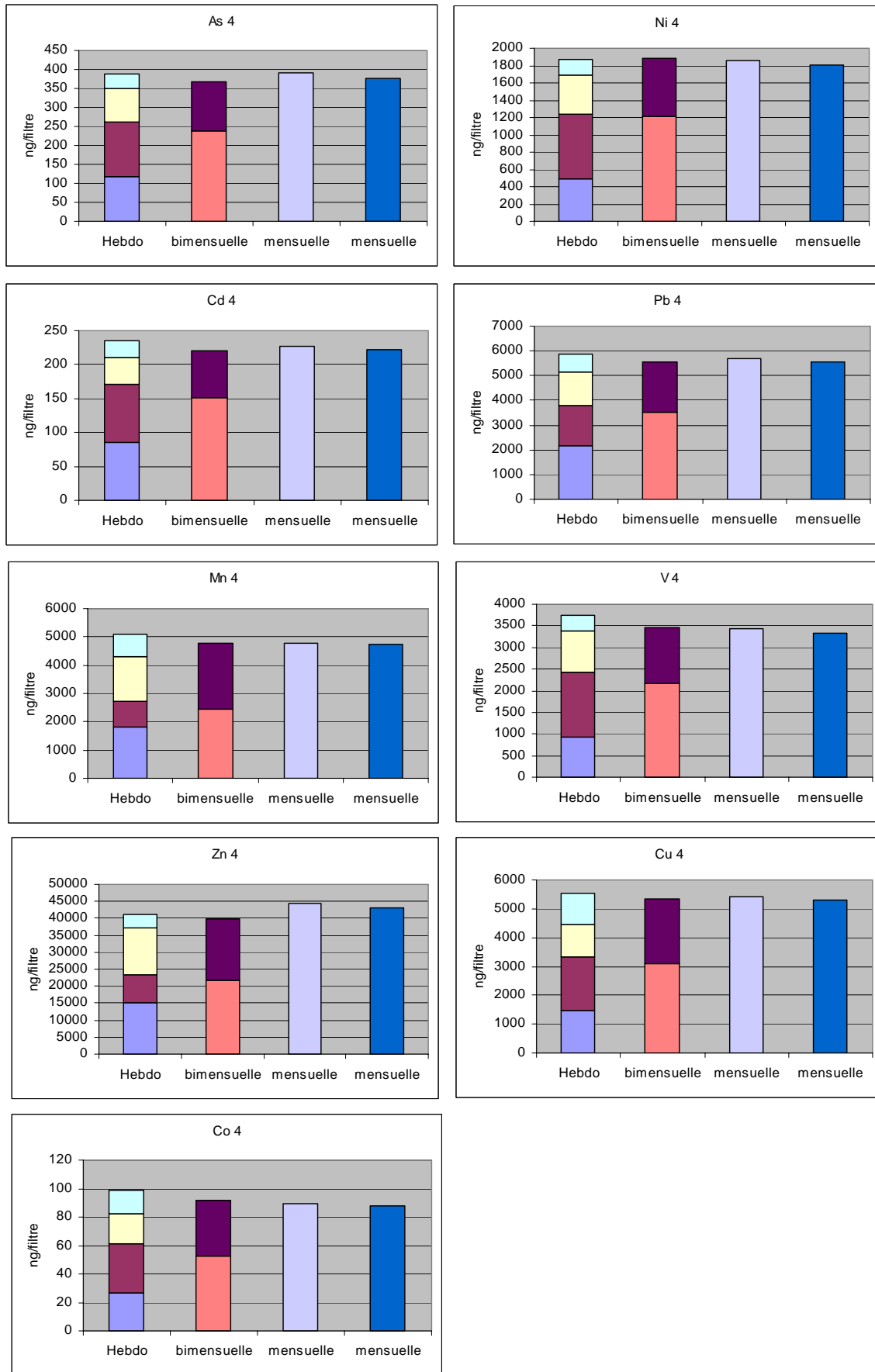
**ANNEXE 1 : COMPARATIF DES TENEURS EN METAUX
POUR DES PRELEVEMENTS HEBDOMADAIRES,
BIMENSUELLES ET MENSUELLES**



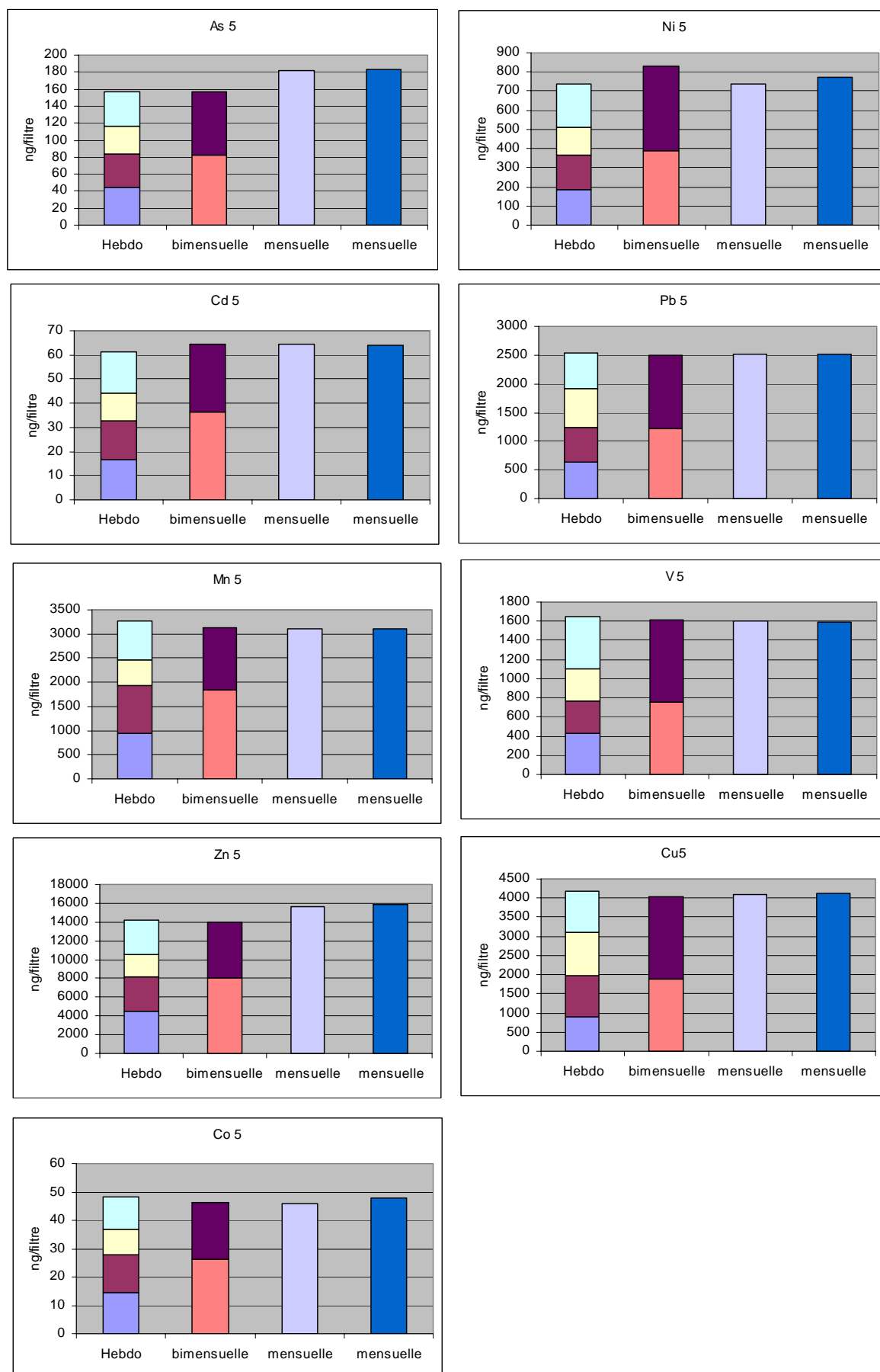
Graphique 4 : Comparatif des teneurs hebdomadaires, bimensuelles et mensuelles lors du second mois de test (en ng/filtre)



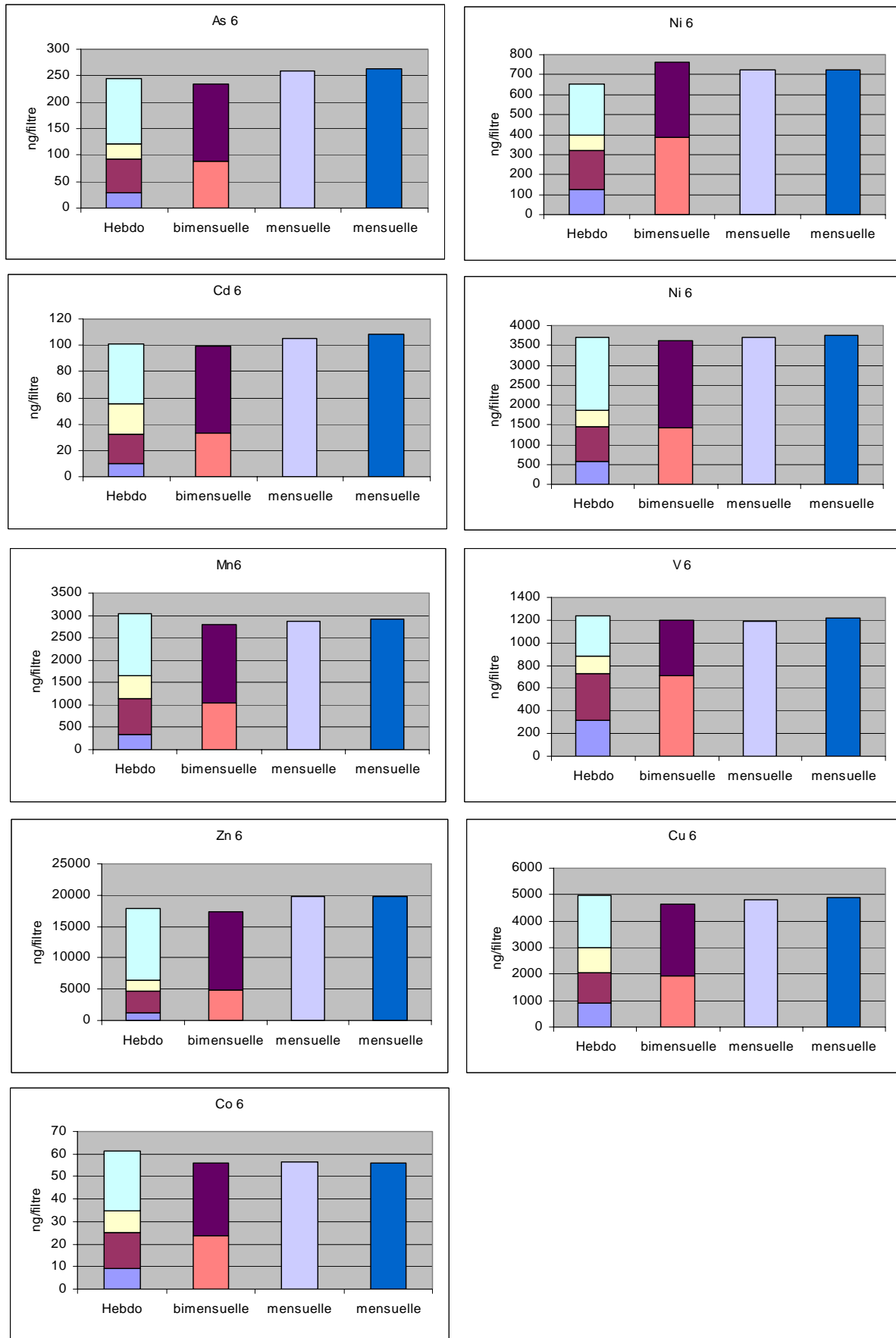
Graphique 5 : Comparatif des teneurs hebdomadaires, bimensuelles et mensuelles lors du troisième mois de test (en ng/filtre)



Graphique 6 : Comparatif des teneurs hebdomadaires, bimensuelles et mensuelles lors du quatrième mois de test (en ng/filtre)



Graphique 7 : Comparatif des teneurs hebdomadaires, bimensuelles et mensuelles lors du cinquième mois de test (en ng/filtre)



Graphique 8 : Comparatif des teneurs hebdomadaires, bimensuelles et mensuelles lors du sixième mois de test (en ng/filtre)

ANNEXE 2 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE

THEME 5 : METROLOGIE DES POLLUANTS DE LA 4^{EME} DIRECTIVE FILLE

Etude n° 18 : Surveillance des métaux

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 quartz
- la mise en application de la directive « nouveaux polluants » : participation active au comité de suivi issue du GT "Polluants de la 4^{ème} directive et Plomb"
- la finalisation et la validation du projet de norme du groupe CEN TC264/WG20 sur les métaux dans les retombées atmosphériques
- l'assurance de la qualité et l'homogénéité de la procédure de surveillance des métaux
- le développement d'étalons de référence sur filtres pour l'analyse des métaux dans les particules atmosphériques.

Contexte et travaux antérieurs

Ces travaux ont été menés dans le cadre du développement de la surveillance des métaux par les AASQA. L'EMD joue un rôle de conseiller technique et de maître d'œuvre en assurance-qualité auprès des réseaux et effectue une veille technologique. Nous participons activement aux groupes de travail européens (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 et nous leur fournissons gracieusement, des filtres en fibre de quartz, de qualité contrôlée par nos soins (3000 à 4000 filtres distribués chaque année).

Alors que la 4^{ème} directive fille (annexe IV) conseille un prélèvement sur 24 h, la norme CEN 14902 (article 5.2) indique que des prélèvements plus longs sont possibles suivant les concentrations mesurées, notamment avec un préleveur bas-débit. Le LCSQA préconise sur la base de tests effectués en 2001, des prélèvements hebdomadaires sur des filtres en quartz limitant ainsi les risques de contamination. Certaines AASQA ont cependant étendu ces prélèvements sur de plus longues durées qui devront donc faire l'objet de tests d'équivalence sur le terrain.

Le GT "Polluants de la 4^{ème} directive et Plomb" 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 qui devront être évaluées et éventuellement amendées au cours de leur application par les AASQA.

Travaux proposés pour 2008

LCSQA – Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement
LCSQA – Laboratoire national de métrologie et d'essais

- [Action EMD] Nous participerons au **comité de suivi** issue de la transformation du GT "Polluants de la 4^{ième} **directive** et Plomb" lié à la mise en place des propositions stratégiques sur l'évaluation et la surveillance
- [Action EMD] Nous poursuivrons notre rôle de **conseiller technique** (méthodologie de prélèvement, choix des laboratoires) auprès des AASQA, ainsi que la distribution de filtres en fibre de quartz de qualité contrôlée par nos soins.
- [Action EMD] **Extension des périodes de prélèvement** des PM₁₀ pour l'analyse des métaux (par rapport aux 7 jours appliqués par la plupart des AASQA) à 15 jours puis 1 mois : Un inventaire des pratiques en matière de dépassement des périodes de prélèvement conseillées et des souhaits/évolutions en la matière pour chacune d'entre elles sera mené au préalable auprès des AASQA. Sur cette base, nous effectuerons des tests d'équivalence en sites urbains et industriels, sur plusieurs mois et à différentes saisons.
- [Action EMD] Nous participerons à un **exercice d'intercomparaison européen** proposé par l'IRMM européen basé à Geel (Belgique) pour la mise au point d'un MCR européen pour les métaux dans les particules PM₁₀.
- [Action EMD] Finalisation et validation du **projet de norme** du groupe CEN TC264/WG20 sur **les métaux dans les retombées atmosphériques** et transfert au niveau Français (MERA)
- [Action EMD] **Comparaison Inter-laboratoire Européen de méthodes analytiques alternatives** mise en œuvre dans d'autres pays (ex : Fluorescence X à Énergie Dispersive non destructives, rapides, peu onéreuses).[Action LNE] **Etude de faisabilité bibliographique** et prise de contact avec l'IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) en vue du développement d'**étalons de référence sur filtres pour les métaux** dans les particules atmosphériques.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude		Surveillance des métaux dans l'air ambiant	
Personne responsable de l'étude		Laurent Alleman et Tatiana Macé (étalon)	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	L'ensemble des AASQA effectuant des mesures de métaux		
Heures d'ingénieur	EMD : 650	INERIS :	LNE : 160
Heures de technicien	EMD : 800	INERIS :	LNE :
Document de sortie attendu	Rapport LCSQA		
Lien avec le tableau de suivi CPT	Mesure Polluant 4 ^{ième} directive fille		
Lien avec un groupe de travail	GT "nouveaux Polluants"		
Matériel à acquérir pour l'étude	Préleveur PM, Onduleur ICP-MS (EMD)		