

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

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

2014

**SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN
SUSPENSION**

**Laurent ALLEMAN
MINES DOUAI - DEPARTEMENT SCIENCES DE L'ATMOSPHERE ET GENIE DE
L'ENVIRONNEMENT**



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

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

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1. INTRODUCTION	9
2. TRANSMISSION DE CONNAISSANCES.....	10
3. FOURNITURES DE FILTRES VIERGES	11
3.1 Contrôle des filtres	11
3.2 Fournitures de filtres en fibre de Quartz	11
3.3 Tests de nouveaux filtres en fibre de Quartz	13
4. EXTENSION DE LA METHODE DE MESURE DES 4 METAUX REGLEMENTES DANS LES PM₁₀ (EN 14902) A D'AUTRES METAUX ET METALLOÏDES.....	15
4.1 Rappel des résultats lors d'essais précédant sur filtres vierges et matériel de référence certifié.....	15
4.1.1 Essai sur filtres vierges et sur matériel de référence	15
4.2 Nouveaux essais sur filtres en quartz et matériel de référence certifié pour 30 éléments majeurs et traces non réglementés dans les PM ₁₀	17
4.2.1 Nouveaux essais sur filtres vierges en quartz et Téflon.....	17
4.2.2 Nouveaux essais sur filtres impactés de particules PM ₁₀ d'un site périurbain de fond	18
4.3 Conclusions.....	21
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	21
6. REFERENCES	23
7. GLOSSAIRE.....	25
8. LISTE DES ANNEXES.....	27

Surveillance des métaux dans les particules en suspension

Laurent ALLEMAN, LCSQA-Mines Douai

laurent.alleman@mines-douai.fr, tel : + 33 (0)3 27 71 26 24

Depuis 2007, une surveillance est effectuée par l'ensemble des AASQA de façon continue ou ponctuelle, pour le Pb, As, Cd et Ni dans les PM₁₀ en accord avec les directives européennes (2008/50/CE et 2004/107/CE).

Les objectifs de Mines Douai, au sein du LCSQA, sont :

- d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissances auprès des AASQA,
- de procéder à des travaux permettant de garantir la qualité des résultats,
- de participer activement aux travaux de normalisation européens,
- de réaliser une veille technologique sur les nouvelles méthodes de prélèvement et d'analyse susceptibles d'optimiser les coûts tout en respectant les objectifs de qualité,
- de participer à la valorisation des activités de surveillance et des études menées en collaborations avec les AASQA.

Au cours de l'année 2014, les travaux réalisés dans le cadre du LCSQA ont porté sur les actions suivantes :

- Fourniture de filtres vierges en fibre de quartz. Des filtres sont achetés par lots et leurs caractéristiques chimiques sont contrôlées, avant d'être redistribués aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2014, 4450 filtres en fibre de quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 15 AASQA différentes.
- Participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant et au groupe de travail « Caractérisation chimique et sources des PM ».
- Essai de terrain et en laboratoire en vue d'une extension de la mise en œuvre de la méthode de mesure des métaux réglementés dans les PM₁₀ (EN 14902 : 2005) pour une trentaine de métaux et métalloïdes supplémentaires.
- Analyse des métaux, métalloïdes et éléments majeurs dans des échantillons de PM₁₀ collectés dans le cadre du programme CARA à Nogent sur Oise, Lens, Rouen, Roubaix et Revin (MERA) pendant l'année 2013. L'application de traitement statistique (ACP) et de modèles source-récepteur (PMF) doit permettre l'identification des principales sources de particules affectant la zone et leurs contributions relatives à la masse des PM₁₀ (Aérosols inorganiques secondaires, combustion de biomasse, trafic automobile, aérosols marins, poussières détritiques, industrie ...).

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Les membres du LCSQA-Mines Douai remercient pour leur contribution, l'ensemble des Associations Agrées de Surveillance de la Qualité de l'Air ayant fourni les informations nécessaires à l'élaboration de ce document.

Les AASQA participant au programme CARA sont également remerciées pour leur collaboration technique et leur implication pour l'amélioration des connaissances sur les sources de métaux dans les PM₁₀ en France.

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 (2008/50/CE et 2004/107/CE, ainsi que le décret et l'arrêté du 21 octobre 2010). La quatrième directive fille de 2004 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 NF EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente.

La surveillance des métaux sur le territoire Français est actuellement réalisée par l'ensemble des AASQA, lors de prélèvements en continu ou ponctuels, dans le cadre de la surveillance réglementaire ou en vue de finaliser l'évaluation préliminaire.

Dans ce contexte, le rôle du LCSQA-Mines Douai inclus à la fois du développement métrologiques (test et mise au point de méthodes de mesures), 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 tests impactés de PM₁₀, campagnes de comparaison inter-laboratoire tous les deux ans) mais aussi vers de la veille technologique (méthodes et instrumentation) et de la réflexion sur la stratégie de prélèvement et de la valorisation des mesures dans le cadre du programme CARA.

En 2014, ont été menées à bien les 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 pour de la validation nouveaux laboratoires d'analyse.
- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » et au GT « caractérisation chimique et sources des PM ».
- Une étude de faisabilité de l'extension de la méthode de mesure des 4 métaux réglementés dans les PM₁₀ (EN 14902) pour 30 métaux et métalloïdes supplémentaires.
- La mesure des métaux, métalloïdes et éléments majeurs sur des PM₁₀ collectés dans le cadre du programme CARA pendant l'année 2013 sur 5 sites de prélèvement de la moitié nord de la France, en vue de l'identification et de la quantification de la contribution relative des sources de particules affectant les sites de prélèvement.

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 (ANR, ADEME, PRIMEQUAL, ...), à notre participation aux groupes de travail européens sur les normes NF EN 14902 et EN 15841 ainsi qu'aux inter-comparaisons européennes (EMEP, JRC, IRMM), Mines Douai 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. De ce fait, 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 courriels avec les AASQA et leurs laboratoires prestataires, incluant notamment la problématique de la gestion des blancs de filtre.
- 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, annexe 2, 2006 et 2009). Un kit de test (filtres, matériau de référence certifié) peut également être envoyé au laboratoire désigné dont les résultats d'analyse sont ensuite évalués par nos soins.
- par une participation, cette année, à un groupe de travail dans le cadre du projet AS3 menée par Atmo Rhône Alpes, Skyray et ARIA, faisant intervenir l'analyseur automatique (EMH-X100) de métaux par Fluorescence X de la société Skyray (entreprise chinoise) sur un site de proximité industrielle.
- 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). Une nouvelle version harmonisée avec le guide sur les HAP et incluant la mesure des métaux dans les dépôts est parue en 2012.
- par notre transfert d'expertise dans le cadre du groupe de travail sur les incertitudes (concernant les métaux), du groupe de travail sur la caractérisation des PM (GT CARA) et du comité de suivi (CS Benzène, Métaux, HAP).
- plus en amont, en participant aux groupes de travail européens sur la normalisation de la mesure des métaux dans l'air ambiant (NF EN 14902) ou dans les retombées atmosphériques (EN 15841).
- enfin, par une valorisation au travers de communications scientifiques : une publication issue des essais de terrains pour la norme EN 15841 est parue en 2010 dans *Journal of Environmental Monitoring* (Aas et al., 2010). Les résultats d'intercomparaison du JRC sur les métaux réglementés dans l'air ambiant ont été publiés en 2011 dans *Atmospheric Environment* (Gerboles et al., 2011). Les travaux sur les échantillons CARA de Lens ont permis la publication d'un article sur l'identification des sources de PM₁₀ dans la région Nord Pas de Calais (Waked et al., 2014).

3. FOURNITURES DE FILTRES VIERGES

Les particules PM₁₀, réglementées au niveau européen, 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 inclus dans leurs matrices 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 (sites ruraux ou périurbains). Le rôle de Mines Douai dans le choix des filtres s'articule autour de deux actions : (1) l'achat en lot pour réduire les coûts et assurer l'homogénéité des supports, le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz ; (2) une veille auprès des différents fournisseurs concernant le type et 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 distribués aux AASQA sont achetés par lots généralement de 3000 à 4000 filtres. Des contrôles de la teneur en métaux (As, Cd, Ni, Pb) sont réalisés avant la mise en service de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres apparu sur le marché.

Ils sont effectués en prélevant de façon aléatoire dix filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant les préconisations de la norme NF EN 14902 pour l'analyse des métaux dans les PM₁₀ à savoir: solubilisation par minéralisation au four micro-ondes à 220°C en milieu HNO₃/H₂O₂ puis analyse des métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) par ICP-MS avec cellule de collision et/ou de réaction.

3.2 Fournitures 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. Ils sont à utiliser uniquement pour des prélèvements hebdomadaires afin de limiter les problèmes de contamination (valeur de blanc non négligeable pour le Ni notamment, issu de la matrice quartz, voir données dans les tableaux ci-après).

Au cours de l'année 2014, nous avons distribué 3775 filtres auprès de 14 AASQA provenant de la marque Whatman (1 lot de fabrication) et de la marque Pall (1 lot de fabrication). Les teneurs moyennes de ces filtres sont rappelées, par numéro de lot dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 57406

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LD _{techn}	0,1	12,2	1,0
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	2,7	0,4	23,8	0,6

Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9544362

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	0,1	18,6	2,5
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	1,1	0,6	10,1	3,4

Les mesures en V, Cu, Mn, Co, Cr et Zn ont également été effectuées sur ces lots de filtres mais ne sont données qu'à titre indicatif (Tableaux 3 et 4) car cela concerne des éléments non réglementés dans l'air ambiant. En effet, la méthode utilisée (NF EN 14902 : 2005) n'a pas été validée pour ces éléments, notamment dans le cas du Cr (taux de récupération trop faible < 70% et blancs parfois élevés par rapport aux concentrations dans les PM₁₀).

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 57406

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LD _{techn.}	10,6	6,8	0,4	33	26
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,4	0,1	5,9	2,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	11,4	21,7	6,7	0,4	48	24

Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9544362

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LD _{techn.}	21,7	18,2	1,7	2878	67
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,4	0,1	5,9	2,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	1,5	21,3	31,9	1,6	296	70

La limite de détection méthodologique (LD_{méth.}) et la limite de détection technique (LD_{techn.}) aussi appelée limite de détection analytique sont calculées respectivement à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges (incluant donc la procédure de minéralisation de ces filtres) et de dix blancs d'acide (incluant la variabilité analytique) suivant la formule générale :

LD = 3 x σ , avec σ l'écart-type calculé à partir de la moyenne des dix mesures de concentrations.

La LD_{méth.} reflète principalement les variations des teneurs en élément dans les filtres vierges.

Ces teneurs sont très inférieures (d'un facteur 100 à 1000) au Seuil d'Evaluation Inférieur (SEI ou LAT) ou aux teneurs moyennes urbaines françaises pour des prélèvements hebdomadaires (Tableau 5).

Tableau 5 : Valeurs cibles et seuils d'évaluation inférieur (SEI ou 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 multipliées par 168 (volume d'une semaine de prélèvement à 1m³/h) pour être exprimées en ng/filtre au lieu de ng/m³.

3.3 Tests de nouveaux filtres en fibre de Quartz

3.3.1 Essai sur filtres vierges Millipore

La marque Millipore produit des filtres en fibre de quartz pur (type AQFA) de 47 mm de diamètre que nous avons testés en termes de blancs (apport potentiel de la matrice par rapport aux particules collectées) et de limite de détection (variabilité du blanc en fonction des filtres minéralisés). Nous avons effectué une analyse sur ces filtres AQFA afin d'évaluer leur qualité chimique vis-à-vis des métaux généralement mesurés par les AASQA (As, Cd, Ni, Pb, + Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn).

Les mesures ont été effectuées selon la norme EN 14902 pour les métaux dans les PM₁₀ mettant en œuvre une minéralisation à 220°C au four micro-onde en milieu HNO₃/H₂O₂ (réactifs de qualité suprapur) de 10 filtres vierges AQFA suivi d'une analyse par ICP-MS avec chambre de réaction/collision (NeXion 300 XX).

Les résultats exprimés en ng/filtre sont présentés dans les tableaux 6 et 7 fournissant la moyenne des teneurs en éléments des dix filtres vierges ainsi que la limite de détection technique (ou analytique) et la limite de détection méthodologique.

Tableau 6 : Filtres vierges en fibre de quartz Millipore AQFA

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	1,6	0,5	39,2	12,8
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,05	0,2	0,1
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	9,6	0,4	45,0	6,1

Les résultats pour les 4 métaux réglementés sont globalement satisfaisant bien que légèrement plus élevés et plus variables que ceux obtenus sur filtres quartz QAT-UP (Pall) ou QMA (Whatman GE).

Tableau 7 : Filtres vierges en fibre de quartz Millipore AQFA

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	1,0	6,8	46,7	0,8	116	1828
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	1,0	0,1	0,1	0,02	1,8	4,8
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	1,6	17,9	40,3	1,0	79	906

Concernant les éléments additionnels (Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn) que nous analysons régulièrement sur les filtres fournis sur demande aux AASQA, on constate là aussi des valeurs assez comparables avec les filtres QMA mais un peu supérieures aux teneurs habituellement mesurées dans les filtres QAT-UP.

3.3.2 Essai sur filtres vierges Macherey Nagel

De même, la marque Macherey Nagel fabrique des filtres en fibre de quartz (FIRO MN QF-10) qui ont été testés selon la même procédure décrite ci-dessus (EN 14902).

Les résultats exprimés en ng/filtre sont présentés dans les tableaux 8 et 9 fournissant la moyenne des teneurs en éléments des dix filtres vierges ainsi que la limite de détection technique (ou analytique) et la limite de détection méthodologique.

Tableau 8 : Filtres vierges en fibre de quartz Macherey Nagel FIRO MN QF-10

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,5	<LD _{techn.}	18,8	3,2
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,05	0,2	0,1
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	7,2	0,8

Tableau 9 : Filtres vierges en fibre de quartz Macherey Nagel FIRO MN QF-10

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,6	159,9	25,1	0,5	90	124
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	1,0	0,1	0,1	0,02	1,8	4,8
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,4	36,9	4,8	0,1	22	72

Les résultats pour l'ensemble des éléments testés ici sont satisfaisant et très comparables à ceux obtenus généralement sur filtres quartz QAT-UP (Pall) ou QMA (Whatman GE).

Ce dernier type de filtres (FIRO MN QF-10) serait donc potentiellement un bon candidat pour remplacer les filtres en fibre de quartz actuellement mis en circulation au niveau national pour la surveillance des 4 métaux réglementés dans les PM₁₀ lors de prélèvement hebdomadaires (168 m³ d'air filtré à 1m³/h). A noter cependant que la déstructuration complète de ces filtres après minéralisation peut nécessiter une filtration avant dilution et analyse.

4. EXTENSION DE LA METHODE DE MESURE DES 4 METAUX REGLEMENTES DANS LES PM₁₀ (EN 14902) A D'AUTRES METAUX ET METALLOÏDES

Dans un souci de prospective à moyen terme, nous avons cherché à tester l'étendu de la gamme des métaux analysable en appliquant à de nouveaux éléments métalliques, la norme EN 14902 stricto sensu. En effet, les AASQA exercent une surveillance des éléments As, Cd, Ni et Pb envers les gros émetteurs de particules métalliques que sont les industries et expriment le désir de suivre de nouveaux métaux, traceurs des établissements ciblées et potentiellement toxiques.

Cette exercice a également pour intérêt de commencer à accumuler des données en air ambiant sur une gamme plus large d'éléments, déjà surveillés chez nos voisins européens, ou pour le suivi des émissions industrielles et donc, susceptibles d'être introduits dans la réglementation en cas d'évolution des directives européennes.

4.1 Rappel des résultats lors d'essais précédant sur filtres vierges et matériel de référence certifié

Une étude préliminaire similaire mais limité à quelques métaux avait été tenté en 2005 sur des filtres vierges (quartz et Téflon) et du matériel de référence (NIST 1648) pour les éléments suivant : **V, Cu, Mn, Cr, Tl, Sb et Zn**.

4.1.1 Essai sur filtres vierges et sur matériel de référence

Des essais avaient été réalisés sur des filtres de 47 mm de diamètre en fibre de quartz QAT-UP (Pall), des filtres en fibre de quartz QMA (Whatman) et des filtres en Teflon Zefluor 2µm (Pall), afin de mettre en évidence les difficultés potentielles à surmonter en fonction de la pureté chimique des supports de prélèvement. Des blancs d'acides et des échantillons de matériau de référence avaient également été analysés pour déterminer les limites de détection analytiques et les taux de recouvrement obtenus en appliquant la méthode décrite dans la norme EN 14902 :2005 (minéralisation HNO₃/H₂O₂ au four micro-onde).

Tableau 10 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 54799

	V	Cu	Mn	Sb	Co	Tl	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/Filtre)</i>	1.1	9.4	8.8	3.1	0.7	0.01	78	81
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1	0.01	5.9	2.2
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	1.1	15.8	4.2	1.1	2.4	0.01	45	201

Tableau 11 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA- lot F1801682

	V	Cu	Mn	Sb	Co	Tl	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/Filtre)</i>	4.2	21.8	19.8	1.3	1.6	0.01	100	450
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1	0.01	5.9	2.2
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	2.9	16.3	16.3	1.0	1.9	0.04	33	1071

Tableau 12 : Filtres vierges Pall en Téflon Zefluor (2µm)

	V	Cu	Mn	Sb	Co	Tl	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/Filtre)</i>	0.4	4.0	3.2	0.1	0.1	0.00	13	35
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1	0.01	5.9	2.2
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	0.8	7.0	3.0	0.1	0.2	0.01	24	50

Tableau 13 : Taux de recouvrement sur matériau de référence NIST 1648

	V	Cu	Mn	Sb	Co	Tl	Cr	Zn
<i>Recouvrement (%)</i>	109.3	96.5	100.0	88.1	83.6	n.d.	25.3	100.4

Les résultats avaient montré que les éléments V, Cu, Mn et Sb ne posent pas de difficultés tant en termes de taux de recouvrement, que de blancs ou de limite de détection et cela quel que soit le type de filtre utilisé.

Le Tl quant à lui, ne présentait pas de difficulté pour le blanc ou la limite de détection mais son taux de recouvrement n'avait pas pu être calculé car la teneur en Tl du NIST 1648 n'est pas disponible. La concentration en Tl mesurée était cependant en accord avec les données de la littérature. Cet élément possède des caractéristiques chimiques proches du Pb ne présentant donc pas, a priori, de difficultés majeures au niveau de l'extraction.

Le Co faisait apparaître des blancs et des limites de détection très faibles mais présentait un taux de recouvrement un peu bas (83,6%). Cependant, la valeur fournie par le NIST n'étant donnée qu'à titre indicatif (non certifiée), cela pourrait expliquer ce petit écart. En effet, le Co possède une chimie analogue à celle du Ni qui est un élément qui présente généralement un bon taux de recouvrement (à $\pm 15\%$).

Le Zn est principalement influencé par les forts niveaux de concentrations, également très variables, obtenus sur certains types de filtres vierges (les filtres en quartz QMA notamment) induisant des limites de détection très élevées dans ce cas. Le choix du filtre montre que ce problème peut être résolu en partie (quartz QAT-UP ou Téflon), sans recourir à un changement au niveau du protocole de la norme CEN.

Seul le Cr présentait des difficultés d'extraction quantitative en appliquant la norme EN 14902. Ces problèmes de minéralisation important se traduisent par des taux de recouvrement faibles (25%). Pour surmonter ce biais, il faudrait sans doute adapter la technique de minéralisation et donc intervenir au niveau des préconisations de la norme si l'on désire analyser cet élément par la suite. Le choix du mélange d'acides sera notamment essentiel comme l'ont montré certaines études qui préconisent l'emploi d'acide HCl et HF pour cet élément.

4.2 Nouveaux essais sur filtres en quartz et matériel de référence certifié pour 30 éléments majeurs et traces non réglementés dans les PM₁₀.

4.2.1 Nouveaux essais sur filtres vierges en quartz et Téflon

Des essais ont eu lieu cette année sur des filtres de 47 mm de diamètre en fibre de quartz de marque QAT-UP (Pall), AQFA (Millipore), Firo MN QF-10 (Macherey Nagel) et des filtres en Teflon Zefluor 2µm (Pall), afin de mettre en évidence les difficultés potentielles à surmonter en fonction de la pureté chimique des supports de prélèvement. Les résultats sont présentés ci-dessous (Tableau 14) en appliquant la méthode décrite dans la norme EN 14902 :2005 (minéralisation HNO₃/H₂O₂ au four micro-onde) pour les 30 éléments suivant : **Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Zn.**

Les analyses ont été effectuées par ICP-MS à l'aide d'un NexION 300 XX (Perkin Elmer) avec lequel les éléments Bi, Cr, Sc et V ont été analysés en chambre de collision (KED - He) et les autres éléments en chambre de réaction (DRC – H₂).

Les filtres en téflon obtiennent les plus faibles teneurs en éléments métalliques (sauf pour le Sn présent en quantité dans les filtres Zefluor testés) avec une charge métallique totale de 649 ng/filtre pour les 34 éléments analysés (4 réglementés + 30 nouveaux éléments). Parmi les filtres en quartz testés, cette valeur est de 2524 ng/filtre pour les filtres Pall, 6010 ng/filtre pour les filtres MN et 13813 ng/filtre pour les filtres Millipore.

Les filtres en quartz Pall QAT-UP, qui possèdent presque systématiquement les plus faibles teneurs et limites de détection, quelque soit l'élément considéré, semblent donc les plus à même de permettre une extension à d'autres éléments métalliques de la méthode de mesure des métaux dans les PM₁₀ dans le cadre de prélèvement hebdomadaires.

Tableau 14 : Concentrations en éléments majeurs et traces (en ng/filtre) dans les filtres vierges en fibre de quartz (Pall, Millipore, MN) et en Téflon (Zéfluor)

Analyte	LD techn.	Pall	LD méthod.	Millipore	LD méthod.	MN-QF	LD méthod.	Zéfluor	LD méthod.
Al	19,0	169,4	110,7	980,4	458,2	402,7	151,2	86,3	63,7
Ba	0,11	93,9	69,0	1805,0	608,2	50,9	60,8	1,1	4,9
Bi	0,01	0,02	0,1	0,18	0,2	0,11	0,3	< LD techn.	0,02
Ca	66,8	103,2	648,0	2841,6	1667,5	682,1	475,1	184,3	757,4
Ce	0,02	0,3	0,1	1,3	0,8	0,3	0,1	< LD techn.	0,5
Co	0,02	0,5	0,9	0,8	1,0	0,5	0,1	< LD techn.	0,3
Cr	1,34	58,9	69,2	115,9	79,0	90,4	21,8	13,2	26,8
Cs	0,01	< LD techn.	0,02	< LD techn.	0,02	< LD techn.	0,02	< LD techn.	0,01
Cu	0,12	4,5	4,4	6,8	17,9	159,9	36,3	1,5	3,1
Fe	10,3	552,3	531,0	832,5	803,6	759,9	200,0	71,4	136,9
Hg	5,82	< LD techn.	1,2	< LD techn.	1,0	< LD techn.	1,8	< LD techn.	1,2
K	57,9	585,8	420,5	411,4	528,1	437,2	154,6	71,3	101,7
La	0,005	0,1	0,03	0,5	0,4	0,1	0,1	0,05	0,2
Li	0,10	0,1	0,1	0,5	0,5	0,2	0,2	< LD techn.	0,1
Mg	11,8	16,2	62,4	578,7	161,3	163,0	52,4	13,6	28,5
Mn	0,11	8,0	5,9	46,7	40,3	25,1	4,8	2,8	3,6
Mo	0,02	6,5	2,7	34,2	131,0	10,6	2,9	0,2	0,3
Na	22,7	875,7	709,3	4158,0	2216,4	2881,9	621,4	123,8	245,9
Rb	0,08	< LD techn.	0,4	0,7	0,7	0,6	0,2	0,2	0,2
Sb	0,04	0,5	0,4	1,3	1,4	0,8	0,4	0,2	0,2
Sc	0,92	< LD techn.	0,7	< LD techn.	0,7	< LD techn.	0,4	< LD techn.	0,9
Se	0,68	< LD techn.	0,7	0,8	0,9	0,9	1,1	0,7	1,3
Sn	2,98	< LD techn.	3,4	3,7	9,1	142,9	19,7	50,9	72,1
Sr	0,04	1,8	3,0	21,8	10,1	2,5	1,6	1,0	2,2
Th	0,02	0,04	0,04	0,2	0,1	0,1	0,1	< LD techn.	0,02
Ti	1,17	14,2	12,4	85,8	135,6	50,3	64,2	5,0	12,4
Tl	0,02	< LD techn.	0,1	< LD techn.	0,0	< LD techn.	0,03	< LD techn.	0,04
U	0,01	0,06	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1	< LD techn.	0,005
V	0,17	0,3	0,4	1,0	1,6	0,6	0,4	< LD techn.	0,3
Zn	5,81	14,4	17,4	1828,5	906,3	123,5	72,4	15,7	20,5

4.2.2 Nouveaux essais sur filtres impactés de particules PM₁₀ d'un site périurbain de fond

Au vu des résultats précédant, nous avons effectué un prélèvement de PM₁₀ à Douai (site urbain) sur 12 filtres QAT-UP à l'aide d'un Partisol 2300 (3 x 4 positions) pendant une période de 3 semaines afin d'obtenir une masse de particule équivalente à un prélèvement hebdomadaire sur chacun des 12 filtres (168 m³ d'air filtré à 1m³/h).

Les résultats des concentrations moyennes pour les 34 éléments analysés sont présentés dans le tableau 15 en comparaison des limites de détections techniques (LD techn.) et méthodologiques (LDm). Les ratios de concentrations (Conc.) dans les PM₁₀ par rapport à la limite de détection méthodologique sont supérieurs à 5 sauf dans le cas du Cr (3) et du Sc (5) indiquant que les teneurs en ces éléments dans les aérosols urbain collectés à Douai sont trop faibles au regard de la méthode de mesure (prélèvement + extraction + analyse) mise en œuvre. D'autre part, le Hg et le Ni obtiennent des ratios Conc/LDm de 7 suggérant que l'on est là aussi, assez proche de la limite de la méthode pour ces éléments. Ces résultats confirment que le choix du filtre présentant les plus faibles teneurs en métaux est un paramètre important pour l'analyse des éléments métalliques dans les PM₁₀ à l'aide d'un préleveur bas-débit (1m³/h).

Tableau 15 : Concentrations moyennes en éléments majeurs et traces (en ng/filtre) collectées sur 12 filtres en fibre de quartz (Pall) à Douai

Analyte	LD techn.	Blanc Pall	LD méthod.	Moyennes Filtres	Ecart-type	CV%
Al	19,0	169,4	110,7	13840	0,9	6,4
As	0,20	0,3	0,3	61,3	2,8	4,6
Ba	0,11	93,9	69,0	697,1	37,4	5,4
Bi	0,01	0,02	0,1	28,5	1,8	6,2
Ca	66,8	103,2	648,0	68617	2,6	3,8
Cd	0,05	< LD techn.	0,130	29,5	1,3	4,4
Ce	0,02	0,3	0,1	29,5	0,9	3,2
Co	0,02	0,5	0,9	17,4	1,1	6,1
Cr	1,34	58,9	69,2	228,6	17,8	7,8
Cs	0,01	< LD techn.	0,02	6,6	0,3	4,3
Cu	0,12	4,5	4,4	1089,1	51,8	4,8
Fe	10,3	552,3	531,0	35384	1,4	3,9
Hg	5,82	< LD techn.	1,2	8,0	1,7	20,8
K	57,9	585,8	420,5	23498	1,0	4,3
La	0,005	0,1	0,03	18,6	0,6	3,3
Li	0,10	0,1	0,1	16,4	0,8	4,7
Mg	11,8	16,2	62,4	15965	0,7	4,3
Mn	0,11	8,0	5,9	887,0	34,9	3,9
Mo	0,02	6,5	2,7	70,5	3,4	4,8
Na	22,7	875,7	709,3	92948	4,5	4,8
Ni	0,24	15,9	35,5	231,1	10,0	4,3
Pb	0,07	0,9	0,8	851,3	37,4	4,4
Rb	0,08	< LD techn.	0,4	43,4	1,8	4,1
Sb	0,04	0,5	0,4	123,0	6,4	5,2
Sc	0,92	< LD techn.	0,7	4,0	0,8	19,0
Se	0,68	< LD techn.	0,7	128,2	7,5	5,8
Sn	2,98	< LD techn.	3,4	252,8	11,0	4,4
Sr	0,04	1,8	3,0	279,8	12,1	4,3
Th	0,02	0,04	0,04	2,5	0,1	3,7
Ti	1,17	14,2	12,4	477,8	32,0	6,7
Tl	0,02	< LD techn.	0,1	8,5	0,5	5,9
U	0,01	0,06	0,04	1,1	0,1	5,2
V	0,17	0,3	0,4	274,2	15,8	5,8
Zn	5,81	14,4	17,4	6572,8	240,6	3,7

Les autres éléments présentent des niveaux de concentrations qui ne posent pas de problèmes pour la méthode mise en œuvre par la majorité des AASQA, à savoir un prélèvement hebdomadaire sur filtres en quartz à 1m³/h et une analyse chimique selon la norme EN 14902.

4.2.3 Nouveaux essais sur matériel de référence certifié NIST1648a et ERM-CZ120

Les essais ont été menés sur 18 échantillons de NIST 1648a et 15 de ERM-CZ120 d'environ 1 mg chacun. Les deux matériaux de référence certifiés (MRC) sélectionnés ont permis d'évaluer la grande majorité des éléments à l'exception de certains métaux dont les teneurs ne sont pas indiquées dans les certificats de références. Il s'agit notamment du Bi, Hg, Li, Sn, Th et Tl. Pour ces éléments, il n'est donc pas possible de conclure ici sur la possibilité de les analyser dans les PM₁₀ en appliquant directement la norme EN14902.

Des essais avec un MRC incluant ces éléments seraient nécessaires pour pouvoir les valider par la suite.

Parmi les éléments obtenant de bons taux de recouvrement ($100\pm 15\%$), on retrouve les 4 éléments réglementés (As, Cd, Ni, Pb) mais aussi le Ba, Ca, Ce, Co, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Sb, Sc, Se, Sr, V et Zn. Les éléments Cs et U obtiennent des valeurs comprises entre 70 et 85% que l'on peut considérer comme acceptable.

En revanche, l'Al, Cr, K, Na, Rb et Ti présentent des taux de recouvrement inférieurs à 70% (bien que supérieur à 50%) indiquant que la méthode de minéralisation mise en œuvre dans la norme n'est pas adaptée pour ces éléments.

A noter que les deux matériaux de référence font parfois apparaître des différences de taux de recouvrement significatifs (Ce, Cr, Cs, La). Il faut comprendre ici que certains de ces éléments sont à des teneurs parfois très faibles et qu'elles ne sont pas certifiées mais simplement fournies à titre d'information dans le certificat. Le niveau d'incertitude sur la détermination des taux de recouvrement est donc plus important pour ces éléments.

Tableau 16 : Taux de recouvrement pour les éléments majeurs et traces (en %) sur les MCR NIST 1648a et ERM-CZ120.

	Moyenne tot. %	Ecart type %	Moyenne 1648a %	Ecart type %	Moyenne CZ120 %	Ecart type %
Al	70	5	69	5	72	4
As	106	14	109	8	103	18
Ba	91	5	91	6	91	4
Ca	115	7	115	7	nd	nd
Cd	112	18	101	6	124	19
Ce	87	15	75	4	102	7
Co	94	9	89	7	99	7
Cr	61	23	40	4	85	4
Cs	76	10	67	3	87	4
Cu	96	7	98	8	94	5
Fe	99	6	95	2	105	4
K	61	4	61	4	nd	nd
La	87	15	74	6	102	6
Mg	94	6	90	3	99	5
Mn	97	3	97	3	98	3
Mo	107	11	nd	nd	107	11
Na	63	9	59	7	73	2
Ni	102	9	98	9	106	7
Pb	111	7	107	4	117	4
Rb	58	4	57	3	59	5
Sb	95	7	94	8	97	7
Sc	105	27	nd	nd	105	27
Se	98	7	98	7	nd	nd
Sr	85	5	nd	nd	85	5
Ti	54	4	51	2	58	3
U	83	7	nd	nd	83	7
V	93	7	92	6	95	7
Zn	104	8	100	6	110	7

4.3 Conclusions

Un certain nombre de métaux et métalloïdes actuellement non réglementés (**Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Zn**) sont susceptibles d'être mesurés par les AASQA dans le cadre d'action pour l'identification de sources ou de l'impact sanitaire de ces polluants. La méthode actuelle de mesure des métaux dans les PM₁₀ étant uniquement validée pour les 4 métaux de la directive (As, Cd, Ni et Pb), il est important de s'assurer que la mise en œuvre de la EN 14902 permet bien de quantifier correctement ces éléments tout en respectant des critères de qualité suffisant.

Les essais sur différents filtres vierges en quartz ou en téflon indiquent que ces derniers sont globalement les plus propres, suivis par les filtres en quartz Pall QAT-UP. Les taux de recouvrement obtenus sur des particules issues de MRC (NIST SRM 1648a et IRMM ERM-CZ120) indique que le Ba, Ca, Ce, Co, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Sb, Sc, Se, Sr, V et Zn sont correctement mis en solution et dans une moindre mesure Cs et U. Par contre, l'Al, Cr, K, Na, Rb et Ti ont des taux de recouvrement inférieurs à 70% qui nécessiterait une adaptation de la norme EN 14902 tel que l'introduction de HCl. A noter que cette norme permet l'utilisation d'HF associé au HNO₃ qui pourrait améliorer le recouvrement de l'Al et du Ti mais aurait aussi des conséquences négatives en termes de niveau de blanc et de limite de détection pour certains éléments.

Des essais sur des PM₁₀ collectées à Douai (site urbain) sur filtre en quartz QAT-UP démontrent que les éléments Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V et Zn sont à des teneurs en adéquation avec les limites de détection de la méthode. Le Cr, Sc et Hg ont des teneurs trop proches des limites de détection pour être mesurables dans ce type d'environnement.

Sur la base des travaux réalisés en 2014 pour 30 nouveaux éléments métalliques, on peut donc conclure que **les 17 éléments suivant : Ba, Ca, Ce, Co, Cs, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Sb, Se, Sr, U, V et Zn**, sont potentiellement mesurables en appliquant directement la norme EN 14902. Les éléments Bi, Li, Sn, Th et Tl nécessiteraient une estimation de leur taux de recouvrement avant de pouvoir se prononcer dans ce sens.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les PM₁₀ sont actuellement analysés dans le cadre de la surveillance réglementaire par l'ensemble des AASQA sur le territoire français. Nos actions, en 2014, 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 (Pall ou Whatman GE) pour le prélèvement des PM₁₀ en vue de l'analyse des métaux réglementés,
- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » portant notamment sur la méthodologie et la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant ainsi qu'au groupe de travail « caractérisation chimique et sources des PM »,

- Une étude de faisabilité de l'extension de la méthode de mesure des métaux réglementés selon la norme EN 14902 à 30 autres métaux et métalloïdes,
- La mesure des métaux, métalloïdes et éléments majeurs sur des PM₁₀ collectés dans le cadre du programme CARA pendant une année en vue de l'identification des sources de particules affectant les 5 sites de prélèvement,

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis 10 ans, est plébiscitée par l'intérêt continu que lui portent les AASQA (4450 filtres distribués au cours de l'année 2014 auprès de 15 AASQA).

Rappelons que le guide technique et méthodologique concernant l'analyse des métaux dans les PM₁₀ (réactualisé en 2012) s'efforce 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. Nous restons cependant à l'écoute des demandes spécifiques formulées par les AASQA afin de résoudre les difficultés rencontrées dans la gestion des mesures de métaux dans les PM₁₀ ou les dépôts atmosphériques.

La norme EN 14902 pourrait être étendue, en choisissant judicieusement le type de support (filtres en fibre de quartz peu contaminé vis à vis des éléments d'intérêt), à 17 éléments métalliques supplémentaires (Ba, Ca, Ce, Co, Cs, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Sb, Se, Sr, U, V et Zn).

Des perspectives peuvent être envisagées pour le futur :

- Maintenir un suivi de la qualité des résultats par des campagnes régulières d'inter-comparaison auprès des laboratoires d'analyse intégrant l'ensemble du protocole analytique (minéralisation et analyse chimique) ou auprès d'instances européennes (IRMM, JRC, NILU-EMEP...). De ce fait, l'organisation d'exercices d'inter-comparaison (EIL) pour la mesure des métaux règlementés tous les deux ans doit se poursuivre afin de pérenniser les progrès accomplis par les participants des exercices précédant et de permettre à de nouveaux laboratoires de s'auto-évaluer. Un EIL est d'ailleurs prévu en 2015.
- L'étude des sources de PM₁₀ tend à se généraliser afin de répondre à la problématique des dépassements de seuils et de valeurs limites, dépassant ainsi le seul intérêt de la surveillance des teneurs en polluants règlementés. La mise en œuvre de protocoles largement utilisés et validés faisant intervenir des traceurs particuliers (HAP, métaux, ions, carbone organique et élémentaire ...), des traitements statistiques de données (PMF, CMB) ou des rétro-trajectoires apparaît comme nécessaire. La poursuite de ces études sur des sites CARA semble donc une voie à privilégier en attendant les conclusions des travaux de normalisation européens dans ce domaine.
- D'autre part, le développement d'instruments de mesure en continu sur site de la spéciation chimique (Aethalomètre, ACSM, Analyseur automatique XRF) devrait permettre de mieux contraindre les phénomènes de formation/transformation ou de transport rapides des PM₁₀ et doit donc être suivi avec intérêt.

6. REFERENCES

- Aas W., L. Y. Alleman, E. Bieber, D. Gladtko, J.-L. Houdret, V. Karlsson and C. Monies. (2009) Comparison of methods for measuring atmospheric deposition of arsenic, cadmium, nickel and lead, *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 1276-1283.
- Gerboles M., D. Buzica, R.J.C. Brown, R.E. Yardley, A. Hanus-Ilmar, M. Salfinger, B. Vallant, E. Adriaenssens, N. Claeys, E. Roekens, K. Sega, J. Jurasovi, S. Rychlik, E. Rabinak, G. Tanet, R. Passarella, V. Pedroni, V. Karlsson, L. Alleman, U. Pfeffer, D. Gladtko, A. Olschewski, B. O'Leary, M. O'Dwyer, D. Pocevičiute, J. Biel-Cwikowska, J. Tursic (2011) Interlaboratory comparison exercise for the determination of As, Cd, Ni and Pb in PM10 in Europe, *Atmospheric Environment*, 45, 3488-3499.
- Waked A., O. Favez, L. Y. Alleman, C. Piot, J.-E. Petit, T. Delaunay, E. Verlinden, B. Golly, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo, and E. Leoz-Garziandia (2014) Source apportionment of PM10 in a North-Western Europe regional urban background site (Lens, France) using Positive Matrix Factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3325-3346.

7. GLOSSAIRE

Abréviations	Libellés
PMF	Positive Matrix Factorization
CMB	Chemical Mass Balance
XRF	X-Ray Fluorescence

8. LISTE DES ANNEXES

Annexe	Titre
Annexe 1	Fiche LCSQA

ANNEXE

FICHE LCSQA - SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION

Contexte de l'étude :

Ces travaux en partie pérennes s'inscrivent dans le cadre d'un support technique auprès des AASQA et de la fiabilisation de la chaîne de mesure pour la surveillance des 4 métaux réglementés dans les PM10 et dans les dépôts atmosphériques. Cela passe par la fourniture aux AASQA de filtres vierges en fibre de quartz testés préalablement pour leur teneur en métaux, la mise en œuvre de CIL, de conseils au cas par cas sur les problèmes de prélèvement ou d'analyse des métaux réglementés ou l'extension de la surveillance à d'autres métaux non réglementés. De façon plus prospective, ces travaux portent également sur l'identification des sources de pollution en PM10 en se basant sur la méthodologie du programme CARA.

Objectifs de l'étude :

- Action 1 : Veille technologique, validation et fourniture de filtres en quartz, aux AASQA
- Action 2 : Extension du cadrage méthodologique pour d'autres polluants métalliques
- Action 3 : Participation au programme CARA (analyses et interprétation des données)

Description technique de l'étude :

➤ Action 1 : Validation et fourniture de filtres en quartz aux AASQA

Cette action pérenne entreprise depuis le début de la surveillance des métaux réglementés en France consiste à acheter des filtres vierges en fibre de quartz par lot (environ 4000 filtres) de marque Pall et Whatman GE. Ces filtres sont testés préalablement selon la norme NF EN14902 (2005) afin d'évaluer leur contamination en métaux et de tester l'homogénéité des lots. Une fois validés, les filtres sont transmis aux AASQA qui en font la demande pour la surveillance des métaux réglementés sur l'ensemble du territoire. Ce travail s'inscrit dans la fiabilisation de la chaîne de mesure et permet d'assurer un suivi sur l'homogénéité des filtres utilisés par les AASQA et de leur fournir une assurance qualité vis-à-vis des mesures effectuées par les différents laboratoires d'analyses.

➤ **Action 2 : Extension de la mise en œuvre de la méthode de mesure des métaux réglementés dans les PM₁₀ (NF EN 14902) pour une vingtaine de métaux et métalloïdes.**

Il s'agit d'une action reprenant les travaux précédant effectués en 2005 qui avaient été menés en vue d'évaluer l'applicabilité de la norme NF EN 14902 à d'autres polluants que l'As, Cd, Ni et Pb pour laquelle elle a été conçue. Ainsi, le Co, Cr, Cu, Mn, Sb, Tl, V et Zn avaient été testés lors de cet exercice. Nous proposons cette fois-ci d'étendre la liste des éléments métalliques à une vingtaine de métaux incluant en plus des éléments précédemment évalués l'Al, Ba, Bi, Ca, Ce Cs, Fe, Hg, K, La, Mo, Na, Rb et Se.

Des mesures de blancs sur filtres en quartz et en téflon ainsi que des essais de recouvrement sur différents matériaux de référence certifiés seront effectués afin d'évaluer les problèmes liés à l'utilisation stricto sensu de la norme selon les polluants et les éventuelles solutions/adaptations pouvant être apportées.

➤ **Action 3 : Caractérisation des principales sources de PM₁₀ sur certains sites du programme CARA**

Caractérisation chimiques des métaux, métalloïdes et éléments majeurs en vue de l'identification des sources de PM₁₀ sur des sites du programme CARA (Roubaix, Lens, Revin, Rouen et Nogent).

Mise en œuvre de modèles de type source-récepteur (PMF 3) afin d'évaluer la contribution relative des sources de particules en lien notamment avec les périodes de dépassement des valeurs limites.