



Surveillance des métaux dans les particules en suspension

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

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

2015

**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.....	9
1. INTRODUCTION	10
2. TRANSMISSION DE CONNAISSANCES.....	11
3. FOURNITURES DE FILTRES VIERGES	12
3.1 Contrôle des filtres	12
3.2 Fournitures de filtres en fibre de Quartz.....	12
3.3 Tests de nouveaux filtres en fibre de Quartz	14
3.3.1 Essai sur filtres vierges Sartorius T293	14
3.3.2 Essai sur filtres Sartorius Munktel MK 360.....	15
4. EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES.....	16
4.1 Principe	17
4.2 Choix du site de prélèvement.....	17
4.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés.....	18
4.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons.....	19
4.5 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les filtres étalons	20
4.6 Conclusions de la comparaison inter-laboratoire	21
5. IDENTIFICATION DES SOURCES DE PM₁₀ COLLECTES DANS LE CADRE DU PROGRAMME CARA.....	24
5.1 Principe	24
5.2 Préparation et analyse des échantillons du programme CARA.....	24
5.3 Résultats et interprétations des analyses	25
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	25
7. REFERENCES	26
8. GLOSSAIRE.....	29
9. LISTE DES ANNEXES.....	31

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 modifié par la 2015/1480/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 (WG14, WG20, WG44),
- 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 2015, 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 2015, à ce jour, 2825 filtres en fibre de quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 16 AASQA différentes.
- Participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant, au groupe de travail « Caractérisation chimique et sources des PM » et au groupe de travail « Référentiel constituant ».
- Organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires (rapport CIL métaux 2015). Cette année, 9 laboratoires indépendants ont participé à cet exercice : Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), Laboratoire départemental de Haute-Garonne (Launaguet), Laboratoire de Rouen (Rouen), Micropolluants Technologie (Thionville), Laboratoires des Pyrénées et des Landes (Lagor), TERA Environnement (Crolles), INERIS (Creil) et LUBW (Allemagne).
- 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 2014. L'application de traitement statistique (ACP) et de modèles source-récepteur (PMF) doit permettre l'identification des principales sources de particules affectant la zone (site récepteur) et leurs contributions relatives à la masse des

PM₁₀ (Aérosols inorganiques secondaires, combustion de biomasse ou de fuel lourd, trafic automobile, aérosols marins, poussières détritiques, industrie ...).

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Les membres du LCSQA-Mines Douai remercient pour leur contribution, l'ensemble des Associations Agréées 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 (directives 2008/50/CE et 2004/107/CE modifiées par la directive 2015/1480/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 2015, 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 de nouveaux laboratoires d'analyse.
- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP », au GT « Caractérisation chimique et sources des PM » et au GT « Référentiel constituant ».
- L'organisation, comme tous les deux ans, d'un exercice national de comparaison inter-laboratoires sur filtres réels et solutions/filtres étalons pour la mesure des métaux réglementés dans les PM₁₀ en collaboration avec le LNE.
- La mesure des métaux, métalloïdes et éléments majeurs sur des PM₁₀ collectés dans le cadre du programme CARA pendant l'année 2014 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 récepteurs.

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 (rapport métaux 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.
- de façon plus générale, par la rédaction et l'implémentation régulière 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. Une nouvelle version devrait voir le jour en 2016.
- 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 CCSPM) 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 (WG14 : NF EN 14902) ou dans les retombées atmosphériques (WG 20 : EN 15841) et sur la normalisation des méthodes d'évaluation des sources de PM (WG44 : Source apportement).
- enfin, par une valorisation des travaux du LCSQA-Mines Douai 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 dans les PM₁₀ 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 aux AASQA; (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 2015, nous avons distribué 2825 filtres auprès de 16 AASQA provenant de la marque Whatman (2 lots 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, 2 et 3.

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

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9629417

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,1	0,2	22,9	7,0
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,04	0,01	0,8	0,1
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	31,1	6,4

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 4, 5 et 6) 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 au niveau européen 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 4 : 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 5 : 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

Tableau 6 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9629417

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	23,8	26,1	2,0	122,0	121,0
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,04	0,1	0,1	0,01	1,2	10,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,4	1,9	26,7	1,6	61	152

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 :

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

La LD_{méth.} reflète surtout 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 7).

Tableau 7 : 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 Sartorius T293

La marque Sartorius produit des filtres en fibre de quartz pur sans liant (grade T293) de 47 mm de diamètre que nous avons testés en termes de contamination (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 T293 afin d'évaluer leur qualité chimique vis-à-vis des métaux généralement mesurés par les AASQA (As, Cd, Ni, Pb, ainsi que Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn, Sb, Se, Sn, Tl).

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 T293 suivi d'une analyse par ICP-MS avec chambre de réaction/collision (Perkin Elmer NeXion 300 XX).

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 Sartorius T293

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,2	0,2	32,1	3,8
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0,04	0,01	0,8	0,1
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	0,1	0,2	39,6	1,7

Les résultats pour les 4 métaux réglementés sont globalement satisfaisant et similaire à ceux obtenus sur filtres quartz QMA (Whatman GE).

Tableau 9 : Filtres vierges en fibre de quartz Sartorius T293

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn	Sb	Se	Sn	Tl
<i>Teneur (ng/Filtre)</i>	0,4	14,6	11,5	0,5	103,8	872,1	2,2	0,8	6,7	0,04
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0,04	0,1	0,1	0,01	1,2	10,2	0,02	0,2	0,4	0,01
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	0,5	13,1	9,7	0,8	90	333	0,6	0,6	2,6	0,03

Concernant les éléments additionnels (Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn, Sb, Se, Sn, Tl) 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 Sartorius Munktel MK 360

De la même marque Sartorius, des filtres en fibre de quartz (MK 360) ont été testé selon la même procédure décrite ci-dessus (EN 14902). Sartorius fournit sur demande des certificats d'analyse en traces métalliques pour ces filtres qui sont référencés comme contenant moins d'éléments métalliques que les T293.

Les résultats exprimés en ng/filtre sont présentés dans les tableaux 10 et 11 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 10 : Filtres vierges en fibre de quartz Sartorius Munktel MK 360

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	6,3	0,2	136,1	3,7
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,04	0,01	0,8	0,1
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	10,8	0,3	119,5	2,3

Tableau 11 : Filtres vierges en fibre de quartz Sartorius Munktel MK 360

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn	Sb	Se	Sn	Tl
<i>Teneur (ng/Filtre)</i>	1,18	6,4	17,4	4,5	260	1077	2,8	0,6	10,0	0,02
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0,04	0,1	0,1	0,01	1,2	10,2	0,02	0,2	0,4	0,01
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	1,5	32,4	411	15,8	343	219	3,3	1,3	3,3	0,03

Lors de ces essais, les résultats pour l'ensemble des éléments testés ici sont assez comparables voire un peu supérieurs à ceux obtenus généralement sur filtres quartz QAT-UP (Pall) ou QMA (Whatman GE).

Ce dernier type de filtres Sartorius Munktel MK 360, dont le prix est supérieur aux filtres précités, ne présente donc pas d'intérêt particulier en vue d'une application pour le suivi des métaux dans les PM₁₀. Le filtre en fibre de quartz Macherey Nagel FIRO MN QF-10 testé l'an dernier reste donc le meilleur candidat pour remplacer les filtres en fibre de quartz actuellement mis en circulation au niveau national (Pall QAT-UP ou Whatman GE QMA) pour la surveillance des 4 métaux réglementés dans les PM₁₀ lors de prélèvements hebdomadaires (168 m³ d'air filtré à 1m³/h). A noter cependant que la déstructuration complète de ce type de filtres sans liants (FIRO MN QF-10) après minéralisation, peut nécessiter une filtration/centrifugation avant dilution et introduction dans l'analyseur afin d'éviter tout problème de bouchage (tube, nébuliseur, ...).

4. EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES

Il s'agit de déterminer si les critères de qualité des directives 2004/107/EC et 2008/50/CE concernant l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM₁₀ sont atteints par les laboratoires d'analyse, d'évaluer la fidélité (répétabilité et reproductibilité) des méthodes de mesures mises en œuvre et d'identifier les principales sources d'incertitudes.

Il est important de contrôler la qualité de mesures des différents laboratoires réalisant des analyses de métaux pour les AASQA en France, afin de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus au niveau national. Des tests préalables sont souvent réalisés lors d'une première prise de contact avec un nouveau laboratoire, à travers l'analyse de filtres vierges et de matériaux certifiés de référence (MCR). Toutefois :

- il est très facile pour un laboratoire de se procurer le certificat d'analyse du MCR (il en existe peu sur le marché actuellement),
- le MCR se trouve sous forme de poudre en vrac et non de poussières impactées sur un

filtre, et les particules qu'il contient sont plus ou moins comparables à celles collectées dans l'air ambiant (en termes de tailles granulométriques, de masse de particules analysée ou de teneurs en métaux). De plus, la quantité de particules de MCR mise en solution est généralement très supérieure à celle collectée sur filtre. Cela limite donc son intérêt pour juger de l'efficacité de la méthode de minéralisation d'un échantillon de particules prélevées sur filtres.

Pour pallier ces difficultés, nous avons organisé en 2015 et pour la huitième fois depuis 2003, un exercice de comparaison inter-laboratoires (CIL).

4.1 Principe

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

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

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

4.2 Choix du site de prélèvement

Les enseignements sur le choix du site de prélèvement obtenus lors des précédents exercices de comparaison en 2003, 2004, puis tous les deux ans depuis 2005, avaient été les suivants:

- La quantité de métaux prélevée sur les filtres, bien que tout à fait représentative d'un échantillon hebdomadaire collecté en site urbain, est assez faible. Par conséquent, d'un point de vue strictement réglementaire, les concentrations obtenues sont éloignées des valeurs limites et valeurs cibles des directives européennes pour lesquelles sont édictés les critères de qualité (incertitudes).

- Le choix d'un site présentant des concentrations métalliques plus élevées tel qu'un site industriel entraîne un manque d'homogénéité entre les groupes de prélèvement. Dans ce cas, l'hypothèse de stabilité de la composition et de la teneur des aérosols au cours du temps n'est sans doute pas remplie, induisant des différences de teneurs métalliques entre les filtres qui ne sont pas prélevés strictement en parallèle.

Pour pallier ces difficultés, nous avons d'une part choisi des filtres en fibres de quartz QAT-UP de la société Pall (revendeur exclusif en France, VWR) dont les niveaux de blancs sont bas et très répétables. D'autre part, nous avons opté pour une augmentation du débit d'air au niveau de la tête du préleveur tout en restant sur un site urbain de fond (Douai). Nous avons remplacé les têtes de prélèvement de 10 L/mn par des têtes à 16,9 L/mn (1 m³/h). Les essais effectués dans cette configuration depuis 2005 ont montré qu'il n'y avait pas statistiquement de différence entre les groupes de prélèvement, nous assurant d'une bonne homogénéité entre les 12 filtres collectés séquentiellement.

4.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés

En 2015, les 9 laboratoires d'analyse prestataires ayant participé à la CIL 2013 ont à nouveau été sélectionnés:

Laboratoire Carso (Lyon), IANESCO Chimie (Poitiers), Laboratoire départemental de Haute-Garonne -31 (Launaguet), Laboratoire de Rouen (Rouen), Micropolluants Technologie (Thionville), Laboratoires des Pyrénées et des Landes (Lagor), TERA Environnement (Crolles), INERIS (Creil) et LUBW (Allemagne). Le laboratoire de Mines Douai-LCSQA constitue le dixième laboratoire participant à l'exercice.

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

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

Tous les laboratoires ayant participé ont utilisé la méthode décrite dans la norme EN 14902 : attaque en milieu fermé par minéralisateur micro-ondes à l'aide d'un mélange HNO₃/H₂O₂ ou HNO₃/HF et analyse par ICP-MS. Six laboratoires indiquent avoir utilisés une méthode de suppression des interférences poly-atomiques par l'intermédiaire d'une cellule de réaction (H₂ ou NH₃)/collision (He). Un seul laboratoire utilise de l'acide fluorhydrique lors de la minéralisation (accepté dans la norme EN 14902).

Des résultats synthétiques sont présentés dans ce rapport. Un rapport plus détaillé sera distribué à l'ensemble des laboratoires participants, et accessibles aux AASQA sur le site LCSQA (rapport CIL métaux 2015).

- Les résultats de cet exercice sur les filtres impactés sont globalement satisfaisants. Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, tous les laboratoires

détectent les 4 éléments As, Cd, Ni et Pb et présentent des Z-scores moyen (moyenne des 4 filtres) compris entre les valeurs -2 et 2 malgré des protocoles opératoires parfois différents. Comme lors des CIL précédentes, le Ni est l'élément qui suscite le plus de difficultés puisqu'un laboratoire (L3) présente un des quatre échantillons dans l'intervalle [-3;-2]. Des blancs de filtres et une LQm très élevés en Ni sont sans doute à l'origine de ce problème pour ce laboratoire.

- Les écarts les plus importants par rapport à la valeur de référence (médiane des laboratoires) semblent liés à des problèmes analytiques dus, à la matrice des échantillons ou à des problèmes de blancs induisant des valeurs proches des limites de quantification de ces laboratoires. La maîtrise des contaminations et des outils analytiques reste donc déterminante dans la mesure de métaux à l'état de trace, quelle que soit la méthode utilisée.
- Les incertitudes de mesure calculées selon la norme FD-X43-070 pour chaque échantillon de filtre respectent en moyenne, pour la plupart des laboratoires, les objectifs de qualité des directives européennes (25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni). Quelques laboratoires dépassent ces valeurs de manière significative pour certains métaux (L2, L3, L5 et L8), dus apparemment à une mauvaise estimation de l'incertitude de leur répétabilité, solution d'étalonnage et de linéarité de l'instrument d'analyse.
- Etant données les concentrations présentes dans les échantillons (10 à 60 fois plus faible que les valeurs cibles et limites), les objectifs de qualité (25 % d'incertitude pour Pb et 40 % pour les autres métaux) fixés pour les concentrations au niveau des valeurs cibles peuvent paraître sévères. Par conséquent, les laboratoires montrant une maîtrise de leur processus d'analyse avec les critères choisis dans cet exercice de comparaison inter-laboratoires atteignent des performances supérieures à celles requises pour une stricte surveillance réglementaire.
- Les laboratoires obtenant des Z-scores en dehors de la fourchette de satisfaction ne sont pas pour autant hors jeu vis à vis des contraintes réglementaires (particulièrement s'ils visent des analyses hebdomadaires pour lesquelles nous sommes loin des gammes de concentrations des valeurs cibles). Pour juger plus justement de leur efficacité vis-à-vis de la contrainte réglementaire, il faudrait effectuer des essais sur des filtres contenant des teneurs en métaux beaucoup plus élevées mais qui serait dans ce cas, peu représentatives des concentrations environnementales habituellement mesurées par les AASQA.
- Par contre, les faibles teneurs rencontrées dans cet exercice montre la capacité des laboratoires à mesurer avec l'incertitude requise, les éléments As, Cd, Ni et Pb (mais également Mn, V, Cu, Zn et Co) pour des prélèvements hebdomadaires sur un site urbain de fond. Ils démontrent ainsi, la possibilité de réaliser un historique fiable des concentrations ambiantes à des teneurs réalistes.

4.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons

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

- l'une (Ech 5) est produite par minéralisation au four micro-ondes en système clos à partir de 24 filtres en fibre de quartz (QAT-UP) chargés de particules collectées en site urbain de fond par Mines Douai et analysés par ICP-MS par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajouts dosés (As) par le LNE. Le minéralisat est ensuite dilué dans 2L d'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée par de l'acide nitrique à 7 %.

- l'autre (Ech 4) est produite par le LNE à partir d'ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté dans 2L d'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée par de l'acide nitrique à 2 %.

L'objectif était de distinguer les éventuelles difficultés liées à l'étape de minéralisation et à l'étape d'analyse proprement dite de la CIL. Cela permet également d'identifier les principales sources d'incertitudes.

L'Ech 5 possède des teneurs correspondants à environ 10 % des valeurs cibles de la directive et l'Ech 4, des teneurs environ 10 fois plus faibles que les valeurs de l'Ech 5.

Deux flacons en polypropylène nalgène contenant, (1) le minéralisat des filtres (Ech 5) et, (2) la solution synthétique (Ech 4) avec les 4 métaux requis, ont été transmis aux laboratoires.

Cet exercice de comparaison inter-laboratoire à partir de solutions certifiées par le LNE à des teneurs voisines de celles résultant de la minéralisation de poussières urbaines recueillies sur des filtres, a conduit aux résultats suivants (Rapport CIL métaux 2015) :

- Les écarts relatifs de chaque laboratoire par rapport aux valeurs de références sont en général inférieurs à 20 %, ce qui prouve que cette CIL s'est déroulée d'une manière globalement satisfaisante. Les écarts relatifs sont parfois plus importants notamment sur la détermination du Cd (L1, L2, L5). La reproductibilité inter-laboratoires pour les solutions étalons Ech 4 (solution synthétique) et Ech 5 (solution de minéralisation de filtres) est d'environ 3 % à 10 % pour tous les éléments et les deux solutions étalons (norme 5725-2). Les concentrations ne montrent pas de biais systématiques par rapport à la valeur de référence sauf dans le cas du Cd pour l'Ech 5. On observe enfin une nette amélioration dans le dosage de l'As par rapport à la CIL de 2013.

4.5 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les filtres étalons

Un filtre impacté de particules certifiées en As, Cd, Ni et Pb produit par le LNE a été inclus dans la CIL afin d'évaluer les taux de recouvrement liées à la minéralisation des particules atmosphériques impactés sur filtres. Il permet de vérifier si le choix et les teneurs en éléments métalliques des différents matériaux de référence (poudre en vrac) utilisés par les laboratoires peuvent induire un biais dans l'estimation du taux de recouvrement comparé à un MRC sur filtre différent de ceux habituellement employés par les laboratoires.

- Les écarts par rapport aux valeurs certifiées sont en moyenne de 5 à 6 % relatif pour As, Cd, Pb et 18% pour Ni. Une fois encore, le Ni apparaît comme l'élément le plus difficile à maîtriser puisque seulement 4 laboratoires ont pu obtenir un taux de recouvrement compris dans la fourchette 100±15%. Pour les autres éléments, les taux de recouvrement sont dans la gamme attendue pour 7 laboratoires sur 10 pour le Pb, 8 laboratoires pour le Cd et 9 laboratoires pour l'As. Les laboratoires ont donc un peu plus de difficultés à obtenir de bon recouvrement avec ce MRC qu'avec leur MRC habituel.
- Toutefois, l'analyse du MRC produit par le LNE montre que la minéralisation des particules est globalement bien maîtrisée par les laboratoires pour les quatre métaux réglementés. Les écarts importants constatés pour l'analyse du Ni sont attribués à un problème de correction de l'interférence dû à l'oxyde de calcium. Une correction mathématique, préconisée dans la norme En 14902, ou l'emploi d'une cellule de collision (He) ou réaction (H₂) est à prévoir pour ce type d'échantillon.

4.6 Conclusions de la comparaison inter-laboratoire

Le tableau 12 reprend l'ensemble des résultats de la CIL 2015 obtenus sur les filtres impactés et sur les solutions étalons (synthétique et issue d'une minéralisation de filtres).

Tableau 12 : Résultats de la CIL 2015 pour les filtres et les solutions étalons

Laboratoires	Z scores pour tests sur filtres				Dispersion relative sur solutions étalons (%)							
	Z Cd	Z As	Z Ni	Z Pb	Cd		As		Ni		Pb	
	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5
L1	0,3	0,1	0,3	0,4	-27	-27	-6	-20	-1	-4	-1	-1
L2	0,2	0,1	0,3	0,3	-33	-6	3	-6	-6	-2	-4	-7
L3	1,0	0,9	1,3	0,7	-18	-17	-9	-5	-8	-4	-7	-4
L4	0,2	0,2	0,2	0,2	-3	-9	-11	-7	-3	2	-7	-4
L5	0,3	0,2	0,3	0,3	-68	-20	-5	-15	-11	-7	-1	-4
L6	0,1	0,3	0,3	0,4	-7	-4	4	-4	-4	5	2	2
L7	0,5	0,2	0,9	0,6	-9	-12	-1	-10	3	3	1	-3
L8	0,5	0,6	0,8	0,9	9	-3	7	-2	-2	5	2	2
L9	0,2	0,1	0,3	0,4	-1	-3	-1	2	0	-4	1	-4
L10	0,4	0,3	0,4	0,4	2	-3	6	-2	-3	-3	-2	-3

La gamme d'acceptation du Z-score pour les tests sur filtres est de [-3 ; 3]. La valeur d'acceptation de la dispersion relative par rapport à la valeur de référence fournie par le LNE pour la mesure des solutions étalons est de 15%.

Tous les laboratoires ont obtenu des Z-scores moyens pour les quatre filtres impactés acceptables pour les quatre métaux réglementés.

Pour l'analyse des solutions étalons certifiées, quatre laboratoires présentent des dispersions plus importantes (surlignées) pour au moins un élément (As ou Cd) et une solution par rapport à l'ensemble des résultats. Les principales difficultés apparaissent surtout pour le Cd (L1, L2, L3 et L5) et sont notamment associées à l'analyse de l'échantillon Ech 4 présentant des valeurs de concentrations particulièrement faibles pour cet élément. Cela suggère soit des difficultés analytiques passagères (problème de matrice par exemple), soit un problème de limite de détection (réactifs et matériel analytique induisant une contamination).

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

- inférieures à 40 % pour l'As, le Cd et le Ni et inférieures à 25 % pour le Pb dans le cas de l'analyse des filtres impactés (évaluation des capacités de minéralisation et d'analyse des laboratoires),
- inférieures à 15 % pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb dans le cas de l'analyse des solutions étalons certifiées (évaluation de la capacité d'analyse des laboratoires).

Les laboratoires ayant participé à cet exercice respectent globalement les objectifs de qualité des directives européennes (25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni) au niveau des valeurs cibles avec des incertitudes moyennes (norme FD-X43-070) pour l'ensemble des laboratoires de 30% (As), 32% (Cd), 44% (Ni) et 26% (Pb). L'étape de minéralisation représente la plus importante source d'incertitude, allant jusqu'à 56% selon l'élément considéré. Le tableau 13 reporte les incertitudes des 10 laboratoires ayant participé à la CIL par rapports aux objectifs de qualité des directives européennes.

Tableau 13 : Incertitude relative moyenne pour l'ensemble des laboratoires ayant participé à l'exercice de comparaison en 2015

Incertitude Labo AASQA 2015	Cd	As	Ni	Pb
Urel Directive (%)	40	40	40	25
Urel(Ca) (%)	32	30	44	26
Ecart type (%)	25	23	67	16

Les résultats obtenus lors de cet exercice montrent que la source d'incertitude sur la mesure de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM₁₀ impactés sur les filtres, résulte éventuellement de la méthode d'analyse ou plus généralement, de la procédure de mise en solution utilisée par les laboratoires.

En vue d'une extension du nombre d'éléments réglementés d'intérêt environnemental et sanitaire, d'autres métaux ont été proposés à l'analyse par les laboratoires. Il s'agit du Mn, V, Cu, Zn et Co dont l'analyse était optionnelle et pour lesquels, 8 laboratoires ont fourni des résultats d'analyses sur les filtres vierges ou impactés, les solutions étalons et le filtre MRC LNE. Les résultats sont très encourageant et ne montrent pas de difficultés majeures pour l'analyse du Mn, V, Cu, Zn et Co dans les PM₁₀ selon la norme EN14902 :2005 que ce soit dans les solutions étalons ou pour les particules sur filtres (voir rapport de la CIL 2015).

Tableau 14 : Liste des laboratoires ayant participé aux CIL des métaux dans les PM₁₀ depuis 2003

Laboratoires participants	Années							
	2003	2004	2005	2007	2009	2011	2013	2015
Laboratoires Wessling	2003	2004						
LCPP	2003	2004	2005	2007				
lanesco chimie	2003	2004	2005	2007	2009	2011	2013	2015
Lab. de Rouen	2003	2004	2005	2007	2009	2011	2013	2015
Micropolluants Technologie SA	2003	2004	2005	2007	2009	2011	2013	2015
EMD	2003	2004	2005	2007	2009	2011	2013	2015
Inst Européen Environ Bordeaux	2003							
LUBW (ex UMEG)	2003		2005	2007	2009	2011	2013	2015
Atmo Picardie		2004		2007	2009			
Carso		2004	2005	2007	2009	2011	2013	2015
Institut Pasteur		2004						
Laboratoires de Pyrénées et des Landes			2005	2007	2009	2011	2013	2015
Laboratoires Départemental d'Analyse de la Drôme			2005					
Centre Commun d'Analyse de la Rochelle			2005	2007				
ANTELLIS					2009			
TERA Environnement					2009	2011	2013	2015
Laboratoire Départemental de Haute Garonne (31)						2011	2013	2015
ISSEP						2011		
INERIS							2013	2015

Au cours de ces exercices de comparaison inter-laboratoires, il a été à nouveau démontré que l'application de la norme EN 14902 :2005, bien que respectée par tous les participants, ne garantit pas systématiquement la qualité des données et qu'une bonne maîtrise méthodologique et analytique tout au long du protocole opératoire est indispensable.

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

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

Afin de faire une restitution des résultats de ces CIL avant le lancement des consultations des laboratoires par les AASQA, la CIL 2015 a démarré plus tôt (fin 2014). Nous envisageons de procéder de la même façon lors de la prochaine comparaison inter-laboratoires qui doit avoir lieu en 2017.

5. IDENTIFICATION DES SOURCES DE PM₁₀ COLLECTES DANS LE CADRE DU PROGRAMME CARA

Cette étude vise à déterminer les principales sources d'émissions et l'origine géographique des particules PM₁₀ affectant la qualité de l'air sur différents sites du programme CARA. L'objectif consiste notamment à mettre en évidence l'origine des particules associées aux dépassements de concentrations en PM₁₀ sur la zone étudiée. En effet, certaines régions françaises (Nord-Pas de Calais, Rhône-Alpes, îles de France, Provence-Alpes-Côte d'Azur, ...) présentent des dépassements de seuil en PM₁₀ (> 50 µg/m³ en moyenne journalière plus de 35 jours/an) et se trouvent dans l'obligation de prendre des mesures vis-à-vis de la réglementation européenne.

5.1 Principe

Des particules ont été collectées quotidiennement en 2014 sur filtres en fibre de quartz (150 mm) à l'aide d'un Digitel DA80 (30 m³/h) sur les sites de Rouen, Lens, Roubaix, Revin, Nogent sur Oise, Strasbourg, Grenoble Les Fresnes (dispositif CARA). Un filtre tous les trois jours a été sous-échantillonné et distribué aux différents partenaires de ce projet (INERIS, LGGE-Grenoble, Mines Douai) en vue de l'analyse de l'EC/OC, des anions-cations, de composés organiques traceurs (alcool, sucres) et de métaux et métalloïdes.

Mines Douai étant en charge de l'analyse des éléments métalliques et majeurs a reçu de chaque site environ 120 échantillons ainsi que 8 à 10 filtres vierges pour la détermination des blancs de filtre.

Au total, 28 éléments ont été analysés par ICP-MS (Perkin Elmer NexION 300X) et 6 éléments majeurs ont été analysés par ICP-AES (Thermo IRIS Intrepid).

5.2 Préparation et analyse des échantillons du programme CARA

Les filtres ont été stockés dans leurs boîtes de pétri à -20°C puis ont été minéralisés en milieu acide au four micro-onde selon les préconisations de la norme EN 14902 :2005 (mélange HNO₃/H₂O₂ à 200°C). Des échantillons de NIST SRM 1648a et des filtres vierges en quartz ont été minéralisés en parallèle pour valider la procédure de digestion acide.

Les solutions de minéralisation ont été complétées à 50 mL à l'aide d'eau ultrapur pour former les solutions mères. Ces solutions ont ensuite été diluées 5 fois avant d'être analysées en triplicat.

Des échantillons de contrôle qualité (solutions multi-élémentaires certifiées et rattachées au NIST) à 400 ppt pour l'ICP-MS et 100 ppb pour l'ICP-AES et des blancs de la matrice acide ont été analysés tous les 5 échantillons pour valider la procédure analytique et estimer les incertitudes de mesure.

Les limites de détections (LD) et de quantifications (LQ) ont été déterminées sur la moyenne des blancs de filtres vierges analysés selon le même protocole que les échantillons.

Les concentrations exprimées en ng/m³ sont calculées pour chaque échantillon après soustraction des blancs de filtres pour chaque élément validé. Les incertitudes de mesures sont estimées sur la base des blancs de filtres vierges, des limites de détections, de la répétabilité des contrôles qualité, du taux de recouvrement des MRC et de l'incertitude du volume de prélèvement.

5.3 Résultats et interprétations des analyses

Les résultats des analyses seront présentés et discutés dans le rapport CARA.

Ils seront notamment comparés aux résultats obtenus sur les différents sites CARA et au cours des années précédentes. Les données en éléments métalliques viendront compléter les bases de données des autres composés analysés en vue de l'utilisation de modèles de types sources-récepteurs (US EPA PMF 5.0- Positive Matrix Factorization) permettant d'identifier et d'estimer les contributions relatives des principales sources d'émissions de PM₁₀ (Waked et al., 2014). Ces travaux ont montré l'intérêt de ce type d'étude pour une meilleure compréhension des sources à l'origine de la formation des particules PM₁₀, étape indispensable en vue de définir des actions prioritaires (par l'intermédiaire de PPA par exemple) pour la réduction des émissions de particules d'origine anthropique.

6. 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 2015, 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, au groupe de travail « caractérisation chimique et sources des PM » ainsi qu'au groupe de travail « Référentiel constituant »,
- L'organisation comme tous les deux ans, d'un exercice national de comparaison inter-laboratoires sur filtres et solutions étalons pour la mesure des métaux réglementés dans les PM₁₀ en collaboration avec le LNE,
- La mesure des métaux, métalloïdes et éléments majeurs sur des PM₁₀ collectés dans le cadre du programme CARA sur 6 sites récepteurs pendant une année (2014) en vue de l'identification des sources de particules affectant les sites de prélèvement,

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis 12 ans, est plébiscitée par l'intérêt continu que lui portent les AASQA (2825 filtres distribués au cours de l'année 2015 auprès de 16 AASQA).

L'organisation d'exercices de CIL sur le plan national ou européen permet d'évaluer objectivement la qualité des résultats obtenus pour les analyses de métaux dans l'air ambiant. Celle mise en œuvre en 2015 au niveau national (voir le rapport CIL métaux 2015), confirme la qualité des résultats généralement obtenus par les laboratoires d'analyse effectuant des prestations pour les 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. Celui devrait être remis à jour et harmoniser vis-à-vis du guide HAP correspondant en 2016 afin de mieux répondre aux attentes des AASQA. 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.

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 de comparaison inter-laboratoire (CIL) pour la mesure des métaux réglementés 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.
- 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 réglementés. 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 (WG44 : Source apportionment).

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. Les analyseurs de métaux automatiques par Fluorescence X actuellement sur le marché pourraient présenter un intérêt pour l'identification de sources de particules en parallèle des ACSM et Aethalomètres actuellement déployés par plusieurs AASQA. Les tests sont toutefois encore trop peu nombreux pour évaluer correctement le potentiel de ce type d'instrument au niveau des AASQA et une étude faisant l'objet d'une note technique à ce sujet est envisagée pour 2016.

7. REFERENCES

- Aas W., L. Y. Alleman, E. Bieber, D. Gladtko, J.-L. Houdret, V. Karlssone 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. Pockeviciute, 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.

8. GLOSSAIRE

Abréviations	Libellés
PMF	Positive Matrix Factorization
CMB	Chemical Mass Balance

9. LISTE DES ANNEXES

Annexe	Titre
Annexe 1	Fiche LCSQA

ANNEXE 1

FICHE LCSQA - SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION

Contexte de l'étude :

Ces études dont certaines sont 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.

Poursuite de travaux menés depuis 1998 sur ce thème.

Objectifs de l'étude :

- Action 1 : Veille technologique, validation et fourniture de filtres en quartz, aux AASQA
- Action 2 : Comparaison inter-laboratoire portant sur l'analyse des métaux dans les PM₁₀
- Action 3 : Participation au programme CARA (analyses des métaux 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 : Comparaison inter-laboratoire (CIL) portant sur l'analyse des métaux dans les PM₁₀

Il s'agit d'une action pérenne effectuée tous les deux ans depuis 2003 permettant d'évaluer la capacité d'analyse des différents laboratoires intervenant au niveau français pour l'analyse des métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) dans les PM₁₀.

Ce travail est effectué depuis plusieurs années en collaboration avec le LNE qui fournit des solutions de référence de concentrations connues en métaux ajustées aux teneurs généralement rencontrées dans les PM₁₀ (une solution artificielle à teneur basse et une solution contenant une matrice de filtre à teneur haute). Comme en 2013, les laboratoires recevront également des filtres de référence certifiés produits par le LNE à partir de dépôt de cendres sur des filtres en fibre de quartz qui permettront une meilleure estimation de la justesse des mesures effectuées selon la norme EN 14902 (AFNOR : X43-026)

Mines Douai est chargé du prélèvement et de la fourniture de 4 filtres de PM₁₀ d'un site urbain avec des concentrations en métaux variables permettant d'évaluer la capacité des laboratoires à mesurer des échantillons réels. Ils sont accompagnés de 10 filtres vierges en quartz afin de déterminer les limites de quantifications des laboratoires participants.

Lors de chaque CIL, une dizaine de laboratoires participent volontairement à ces essais en appliquant leur procédure habituelle (minéralisation + analyse) afin :

- d'évaluer leurs résultats au regard des critères de qualité de la 4^{ième} directive européenne,
- de valider la justesse des mesures en fonction de la méthodologie mise en œuvre,
- d'identifier les sources d'erreurs et les points d'amélioration sur les étapes de minéralisation et d'analyses,
- d'estimer les incertitudes de mesure selon le fascicule de documentation (AFNOR FD X43-070-8).

Ces résultats sont nécessaires pour permettre aux AASQA d'effectuer un choix avisé de leurs laboratoires d'analyse vis-à-vis de critères techniques objectifs.

Les laboratoires qui le souhaitent auront la possibilité d'étendre leur comparaison inter-laboratoire à des métaux non réglementés tels que le V, Cu, Fe, Mn, Cr, Tl, Sb.

➤ **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, Nogent, Strasbourg et Grenoble).

Mise en œuvre de modèles de type source-récepteur (Positive Matrix factorisation PMF 5.0) afin d'évaluer la contribution relative des sources de particules en lien notamment avec les périodes de dépassement des valeurs limites.