



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



**THEME METROLOGIE – BENZENE/HAP/METAUX-
ETUDE 4/3 - 2013
SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES
PARTICULES EN SUSPENSION**

Programme 2013

Laurent ALLEMAN (LCSQA – Mines Douai)
Tatiana MACE (LCSQA – LNE)





PREAMBULE

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

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

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



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

MINES DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

2013

**Surveillance des métaux dans les particules en
suspension**

**Laurent ALLEMAN
avec la collaboration technique de
Bruno MALET**

Convention : 2200784276

Programme 2013



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D'ESSAIS

DIVISION METROLOGIE CHIMIQUE ET BIOMEDICAL

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

2013

Surveillance des métaux dans les particules en suspension

**Guillaume LABARRAQUE
Tatiana MACE**

Convention 2200784778

Programme 2013

SOMMAIRE

RESUME DE L'ETUDE MINES DOUAI	11
1..... INTRODUCTION	15
2..... TRANSMISSION DE CONNAISSANCES.....	15
3..... FILTRES VIERGES	16
3.1 Contrôle des filtres	16
3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz.....	17
3.3 Test de nouveaux filtres en fibre de quartz	18
4..... EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES.....	19
4.1 Principe.....	19
4.2 Choix du site de prélèvement.....	19
4.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés	20
4.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons	21
4.5 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les filtres étalons.....	22
4.6 Conclusions de l'intercomparaison	22
5..... ETUDE DE FAISABILITE D'UNE COMPARAISON INTER-LABORATOIRE PORTANT SUR LES ANALYSES DE METAUX DANS LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES	25
5.1 Domaine d'application	25
5.2 Stratégie d'échantillonnage	26
5.3 Choix du protocole d'échantillonnage.....	26
5.4 Etudes existantes sur les retombées atmosphériques en métaux	27
5.5 Conclusions et perspectives.....	28
6..... IDENTIFICATION DES SOURCES DE PM₁₀ COLLECTES DANS LE CADRE DU PROGRAMME CARA.....	28
6.1 Principe.....	28
6.2 Préparation et analyse des échantillons de Nogent sur Oise	29
6.3 Résultats et interprétations des analyses	29
7..... CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	29
ANNEXE 1 : EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES POUR LA MESURE DES ELEMENTS AS, CD, NI ET PB DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES	33

Résumé

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

En France, une surveillance est effectuée par la plupart des AASQA depuis 2007 de façon continue ou ponctuelle, pour le Pb, As, Cd et Ni dans les PM₁₀ afin de répondre aux 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 et 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.

Au cours de l'année 2013, 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 2013, 3675 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 et au groupe de travail « caractérisation chimique et sources des PM ».
- Organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires (Annexe 1). 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).

Les analyses préparatoires réalisées aux Mines de Douai sont incluses dans la présentation des résultats de cet exercice sous la forme d'un dixième laboratoire participant. Nous avons distribué à chaque laboratoire quatre filtres empoussiérés collectés pendant l'hiver 2012-2013, dont les teneurs en métaux correspondent à un site urbain de fond ainsi que 10 filtres vierges en fibre de quartz. Comme en 2011, une solution synthétique et une solution étalon produite à partir de filtres collectés à l'EMD puis minéralisés et analysés précisément par le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) ont également été introduites dans l'exercice d'intercomparaison afin de discriminer les erreurs liées à l'analyse proprement dite de celles liées à la phase de minéralisation. Un MRC contenant des particules déposées sur filtre produit par le LNE a également été distribué aux participants avec son certificat afin d'évaluer les taux de récupération en métaux lors de la minéralisation des PM₁₀.

Les résultats de cette intercomparaison sont globalement positifs (Annexe 1). Malgré les faibles teneurs contenues sur les filtres empoussiérés, les 10 laboratoires

participant ont détecté les quatre métaux présents dans les échantillons impactés sur filtres. De plus, les laboratoires 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) de 28% (As), 31% (Cd), 52% (Ni) et 28% (Pb). L'étape de minéralisation représente la plus importante source relative d'incertitude, comprise entre 43 et 56% de l'incertitude globale selon l'élément considéré.

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

Les résultats obtenus sur les solutions étalons synthétiques (Ech 4) et issues de minéralisation de filtres (Ech 5) sont globalement satisfaisants avec des écarts par rapport à la médiane inférieurs à 20%. La reproductibilité est de 5% pour le Pb et de 10 à 30% pour les autres métaux pour ces 2 échantillons. On observe un écart sur le dosage du plomb sur les deux solutions étalons pour certains laboratoires.

Les écarts par rapport aux valeurs certifiées du MRC sont en moyenne de 7 à 10 % relatif pour As, Cd, Pb et 23% pour Ni.

- Analyse des métaux, métalloïdes et éléments majeurs dans des échantillons de PM₁₀ collectés dans le cadre du programme CARA à Nogent sur Oise pendant une année. L'application de traitement statistique (ACP) et de modèles source-récepteur en cours doit permettre l'identification des principales sources de particules affectant la zone (Aérosol secondaire, combustion de biomasse, trafic automobile, aérosol marin, poussière détritique,...).
- Etude de faisabilité d'une comparaison inter-laboratoire portant sur les analyses de métaux dans les dépôts atmosphériques. Une CIL portant sur la partie analyse est envisageable sous une forme similaire à celle mise en place pour l'analyse des métaux réglementés dans les PM₁₀. Pour la partie prélèvement fortement dépendante de la géographie et de la météorologie locale, seule une validation station par station permet de répondre aux recommandations de la norme.

REMERCIEMENTS

Les membres du LCSQA 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 remerciés pour leur collaboration technique et leur implication pour l'amélioration des connaissances sur les sources de métaux dans les PM₁₀ en France.

Enfin, nous tenons à remercier les laboratoires ayant participé volontairement à la CIL sur les métaux dans les PM₁₀.

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, le cadre de la surveillance réglementaire ou en vue de finaliser l'évaluation préliminaire.

Dans ce contexte, le rôle de l'Ecole des Mines de Douai (Mines Douai) inclus à la fois des travaux 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 comparaison, campagnes de comparaison inter-laboratoire tous les deux ans) mais aussi vers de la veille technologique et de la réflexion sur la stratégie de prélèvement.

En 2013, 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 ».
- L'organisation 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.
- Une étude de faisabilité d'une comparaison inter-laboratoire portant sur la mesure de métaux dans les dépôts atmosphériques.
- 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 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, à notre participation aux groupes de travail européens sur les normes NF EN 14902 et EN 15841 ainsi qu'aux intercomparaisons

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. A présent, une partie de notre travail consiste à transférer notre expérience vers les AASQA. Cet échange se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de d'e-mail avec les AASQA,
- à travers une aide aux AASQA pour la sélection de laboratoires d'analyse. Un questionnaire et une procédure ont été rédigés à cet effet (LCSQA, annexe 2, 2006 et 2009). Un kit de test (filtres, MRC) 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 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 2011.
- par notre transfert d'expertise dans le cadre du groupe de travail sur les incertitudes (concernant les métaux) et du comité de suivi (CS Benzène, Métaux, HAP).
- enfin plus en amont, en participant aux groupes de travail européens sur la normalisation de la mesure des métaux dans l'air ambiant (NF EN 14902) ou dans les retombées atmosphériques (EN 15841). 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).

3 FILTRES VIERGES

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

3.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse (vérifiée jusqu'à présent) que la qualité des filtres est relativement homogène dans un même lot de fabrication, les filtres 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 l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres mis 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 : solubilisation par minéralisateur micro-ondes en milieu HNO₃/H₂O₂ puis analyse par ICP-MS.

3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

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

Au cours de l'année 2013, nous avons distribué 3675 filtres auprès de 16 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 ci-après.

Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 56926

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LDtechn	0,1	21,6	1,3
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	31,4	0,4

Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9450313

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	<LDtechn	33,7	11,2
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,2	14,2	14,7

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 < 70%).

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 56926

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LDtechn	6,5	28,1	0,5	65	18
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,4	0,1	5,9	2,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,5	8,3	9,0	0,4	50	19

Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9450313

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,8	32,0	28,0	2,6	280	165
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,4	0,1	5,9	2,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,7	15,5	14,3	5,5	31	84

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

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

Ces teneurs sont très inférieures (d'un facteur 100 à 1000) au Seuil d'Evaluation Inférieur ou aux 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 pour être exprimées en ng/filtre au lieu de ng/m³

3.3 Test de nouveaux filtres en fibre de quartz

La marque Whatman produit des filtres en fibre de quartz pur (type QMH) sans liant assez similaire aux filtres QAT-UP de chez Pall.

Nous avons effectué une analyse sur ces filtres QMH 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).

Nous avons utilisé la norme EN14902 pour les métaux dans les PM₁₀ mettant en œuvre une minéralisation micro-onde en milieu HNO₃/H₂O₂ suprapur de 7 filtres vierges QMH suivi d'une analyse par ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6100 DRC).

Tableau 6 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMH

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD techn	0,1	31,5	5,3
<i>LD techn. (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD méth. (ng/filtre)</i>	2,7	0,3	13,4	1,3

Tableau 7 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMH

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD techn	8,8	25,0	0,7	84	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>	6,9	13,6	39,6	0,6	62	10

Les valeurs de blancs présentés dans les tableaux 6 et 7 sont plus faibles (notamment pour les éléments non réglementés) que ceux de filtres QMA (quartz avec liant) du même fabricant que les AASQA utilisent habituellement. Elles sont du même niveau que pour des filtres QAT-UP (quartz) de la société Pall confirmant l'impact du liant organique sur l'apport de polluants métalliques. L'absence de liant entraîne par contre une plus grande prédisposition à l'effritement lors des manipulations et à une désagrégation lors de la minéralisation.

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). 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 2013 et pour la septième 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.

- 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. 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 2013, 9 laboratoires d'analyse prestataires, ont participé à cette CIL:

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). Le laboratoire des Mines de Douai constitue le dixième laboratoire participant à l'exercice.

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

Sur les dix laboratoires ayant participé, neuf d'entre eux ont utilisé la méthode décrite dans la norme EN 14902 : attaque en milieu fermé par minéralisateur micro-ondes à l'aide d'un mélange HNO₃/H₂O₂ ou HNO₃/HF et analyse par ICP-MS. Un laboratoire a effectué les attaques selon une méthode non préconisée par la norme, à l'aide de blocs chauffants avec un mélange HNO₃/HF puis analyse par ICP-MS.

Les résultats sont présentés dans le rapport ci-joint en annexe. Ce rapport (annexe 1) sera distribué à l'ensemble des laboratoires participants, ainsi qu'aux AASQA.

- Les résultats de cet exercice sur les filtres impactés sont globalement satisfaisants. Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, 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 procédures de minéralisation et d'analyses parfois différentes. Comme lors des CIL précédentes, le Ni est l'élément

qui suscite le plus de difficultés puisque 2 laboratoires n'obtiennent pas de résultats satisfaisants et présentent un échantillon hors de l'intervalle [-3;3].

- 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). Deux laboratoires dépassent ces valeurs de manière significative dans le cas du Ni, dû apparemment à une mauvaise estimation de leur répétabilité et à la linéarité de l'instrument d'analyse.

4.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons

Comme en 2007, 2009 et 2011, nous avons ajouté à l'exercice, l'analyse en aveugle de deux solutions étalons certifiées en As, Cd, Ni et Pb par le LNE:

- l'une (Ech 5) 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 par l'EMD 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 M Ω .cm acidifiée par de l'acide nitrique à 7 %.

- l'autre (Ech 4) 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 M Ω .cm acidifiée par de l'acide nitrique à 2 %.

L'objectif était de distinguer les éventuelles difficultés liées à l'étape de minéralisation et à l'étape d'analyse proprement dite de l'inter-comparaison. Cela permet également d'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.

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

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 (Annexe 1) :

- 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 pour l'Ech 4, notamment sur les déterminations de l'As, Cd et Ni, en raison de ses très faibles teneurs en métaux. La reproductibilité pour les échantillons 4 et 5 est de 5% pour le dosage du Pb et de 10 à 30 % pour celui des 3 autres éléments. On note toutefois un

léger écart sur le dosage du plomb sur les deux solutions étalons pour plusieurs laboratoires.

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.

Les écarts par rapport aux valeurs certifiées sont en moyenne de 7 à 10 % relatif pour As, Cd, Pb et 23% pour Ni. Une fois encore, le Ni apparaît comme l'élément le plus difficile à maîtriser puisque seulement 2 laboratoires ont pu obtenir un taux de recouvrement compris dans la fourchette $100 \pm 15\%$. Pour les autres éléments, les taux de recouvrement sont dans la gamme attendue pour 8 laboratoires sur 10.

4.6 Conclusions de l'intercomparaison

Le tableau 10 reprend l'ensemble des résultats de la CIL 2013 obtenus sur les filtres impactés et sur les solutions étalons (synthétique et de minéralisation).

Tableau 10 : Résultats de l'intercomparaison 2013 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	1,9	0,2	0,4	0,2	1	9	1	12	0	0	-4	2
L2	0,3	0,6	1,2	0,2	-53	-14	-46	-6	-3	-3	-6	-10
L3	0,0	0,5	0,3	0,8	52	17	75	36	17	12	0	-5
L4	0,5	0,6	1,0	0,6	12	-1	1	-11	6	3	7	2
L5	0,6	0,7	0,7	0,7	-2	37	3	-31	-3	0	0	-2
L6	0,5	0,6	2,0	0,6	-7	-6	-10	-30	4	4	-1	-3
L7	0,2	0,3	1,8	0,2	3	-10	2	-4	-17	-10	-6	-3
L8	0,2	0,3	1,0	0,8	-1	1	-5	13	0	-1	3	2
L9	0,2	0,2	0,3	0,8	-18	-1	-9	4	-11	-2	5	7
L10	0,2	0,2	0,5	0,4	9	1	-1	7	5	2	7	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 20%.

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 (soulignées) pour au moins un élément et une solution par rapport à l'ensemble des résultats. Les principales difficultés apparaissent pour l'As (L2, L3, L5 et L6) et le Cd (L2, L3 et L5). Elles sont principalement associées à l'analyse de l'échantillon Ech 4 (écart plus important) présentant des valeurs de concentrations particulièrement faibles. Cela suggère soit des difficultés analytiques passagères (problème de matrice), soit un problème de limite de détection.

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

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

Les 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) de 28% (As), 31% (Cd), 52% (Ni) et 28% (Pb). L'étape de minéralisation représente la plus importante source d'incertitude, allant jusqu'à 56% selon l'élément considéré. Le tableau 11 reprend les incertitudes des 3 principaux laboratoires effectuant des analyses pour les AASQQA par rapports aux objectifs de qualité des directives européennes.

Tableau 11 : Incertitude relative moyenne pour l'ensemble des laboratoires ayant participé à l'exercice de comparaison en 2013

Incertitude Labo AASQA 2013	Cd	As	Ni	Pb
Urel Directive (%)	40	40	40	25
Urel(Ca) (%)	28	31	52	28
Ecart type (%)	15	30	99	24

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, seulement 7 laboratoires ont fourni un certain nombre de résultats. Les résultats obtenus sont cependant 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 annexe 1).

Tableau 12 : Liste des laboratoires ayant participé aux CIL depuis 2003

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

A noter que cette année, les éléments non-réglementés Co, Cu, Mn, V et Zn ont été proposés à l'analyse aux laboratoires qui le souhaitent. Quelques laboratoires ont envoyés des résultats sur les filtres vierges, les matériaux de référence ou les filtres impactés, ce qui a permis d'obtenir une première évaluation des difficultés à envisager pour ces éléments. La mise en œuvre de la norme EN14902 :2005 n'a pas fait apparaître de problèmes majeures mais une évaluation plus robuste et impliquant l'ensemble des laboratoires lors de la prochaine CIL serait souhaitable.

Au cours de ces exercices de comparaison inter-laboratoires, il a été démontré que l'application de la norme EN 14902 ne garantit pas la qualité des données et qu'une bonne maîtrise méthodologique et analytique tout au long du protocole 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, il est envisagé de démarrer plus tôt l'exercice lors des prochaines CIL (à discuter lors du prochain GT Benzène-HAP-Métaux).

5 ETUDE DE FAISABILITE D'UNE COMPARAISON INTER-LABORATOIRE PORTANT SUR LES ANALYSES DE METAUX DANS LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES

L'objectif est d'étudier la possibilité de la mise en place d'une comparaison inter-laboratoires supervisée par le LCSQA portant sur la mesure de métaux dans les dépôts atmosphériques qui sont actuellement collectés par certaines AASQA selon la norme NF EN 15841: 2010. En France, les prélèvements sont actuellement réalisés sur 6 stations rurales indiquées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Liste de stations concernées par la mesure des métaux lourds

Station	Département	Gestionnaire
PEYRUSSE VIEILLE	Gers (32)	ORAMIP
REVIN	Marne (51)	ATMO CHAMPAGNE ARDENNE
JOINVILLE	Haute-Marne (52)	AIRLOR
VERNEUIL	Cher (18)	LIGAIR
SAINT-NAZAIRE-LE-DESERT	Drôme (26)	AIR-RHONES-ALPES
GUIPRY	Ille-et-Vilaine (35)	AIRBREZ

Il apparaît important de contrôler la qualité des mesures des différents laboratoires réalisant des analyses de métaux pour les AASQA en France, que ce soit pour les teneurs dans les PM₁₀ ou dans les dépôts atmosphériques. Il s'agit en effet de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus au niveau national. Des évaluations sont régulièrement réalisées par les laboratoires, à travers l'analyse de filtres vierges, de matériaux de référence certifiés (MRC) ou de PM₁₀ impactées sur des filtres (comme pour de véritables échantillons). Cependant, aucun exercice similaire n'est actuellement mis en œuvre pour les métaux dans les retombées atmosphériques. Concernant les dépôts, il est également important de pouvoir évaluer la représentativité des mesures effectuées selon la méthodologie employée.

Nous proposons une étude de faisabilité visant à évaluer les difficultés techniques et méthodologiques liées au prélèvement, au sous-échantillonnage et à l'analyse dans le cas d'échantillons réels ou de référence.

En effet, la norme européenne EN 15841 :2010 spécifie 3 méthodes pour la détermination des 4 métaux réglementés (As, Cd, Ni et Pb) dans les dépôts atmosphériques en lien avec les directives 2008/50/EC et 2004/107/EC. Elle précise également les exigences de performances requises par ces méthodes pour atteindre les objectifs de qualité (incertitude de 70%) définis par ces directives. Ces performances ont été obtenues par des essais de terrains sur 4 sites européens dont un, localisé à Peyrusse-Vieille (ORAMIP).

5.1 Domaine d'application

La norme EN 15841 définit les méthodes d'échantillonnage de dépôts atmosphériques de l'As, Cd, Ni et Pb ainsi que les traitements et les analyses d'échantillons par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GF-AAS) ou par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) (basées notamment sur la EN 14902). La méthode s'applique à des mesures de dépôt en zones rurales et éloignées des sources, en zones industrielles et en zones urbaines.

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

Tableau 14 : Plages de fonctionnement de la méthode, en $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ jour})$

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

5.2 Stratégie d'échantillonnage

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

Pour des sites ruraux ou urbains peu pollués, il faudra utiliser des collecteurs de dépôts humides (type Eigenbrodt) ou des collecteurs de dépôts totaux (jauges de dépôts totaux de type NILU avec entonnoir mais dont le dépôt sur l'entonnoir sera considéré négligeable). En effet, bien que la 4^{ème} directive fille requière des collecteurs de dépôts totaux, des collecteurs de dépôts humides peuvent être utilisés si la différence entre les deux dépôts est inférieure à 10 %. Ainsi, lors de la validation des essais sur le terrain pour le développement de la norme EN 15841, les résultats de ces deux types de collecteurs ont été jugés non significativement différents au vu de l'incertitude de la méthode.

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

5.3 Choix du protocole d'échantillonnage

La norme NF EN 15841: 2010 spécifie qu'il est nécessaire de valider préalablement le choix d'une des 3 méthodes de prélèvement décrites par des essais sur le terrain en début de campagne.

Avant le début d'un programme d'échantillonnage avec des collecteurs de dépôts humides ou de dépôts totaux, il convient donc d'effectuer des essais pendant lesquels, les parois de l'entonnoir seront rincées et la solution de rinçage (HNO_3 dilué) sera analysée afin d'évaluer l'importance de l'adsorption et de la déposition d'As, Cd, Ni et Pb sur les parois. Si l'on constate que l'influence est importante (plus de 20 % des dépôts mesurés), le rinçage de l'entonnoir devra être inclus dans le mode opératoire d'échantillonnage régulier.

L'entonnoir doit être rincé avec un volume connu (ex. 200 ml) d'acide nitrique dilué (ex. 1 % HNO_3), collecté dans une bouteille séparée et envoyé au laboratoire pour analyse.

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

D'autre part, il est conseillé d'effectuer des tests de filtrations pour estimer l'importance de la fraction insoluble dans les dépôts. En effet, même des échantillons acidifiés peuvent contenir une fraction insoluble non négligeable. Ces échantillons hétérogènes doivent être filtrés avant analyses par souci de reproductibilité et pour éviter tout problème analytique. Les métaux contenus dans les particules ainsi filtrées ne doivent pas représenter plus de 20% des dépôts mesurés (mesure selon EN 14902). Dans le cas contraire, il faudra filtrer la totalité de l'échantillon puis analyser le filtre et la solution ou évaporer la totalité de l'échantillon comme dans le cas des jauges Bergerhoff.

5.4 Etudes existantes sur les retombées atmosphériques en métaux

Enquête LCSQA-INERIS : Une étude précédente réalisée par l'INERIS en 2012 a permis de comparer les résultats de 6 laboratoires effectuant des mesures en métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn et Hg) dans des retombées collectées à l'aide de jauges Bergerhoff. Cette étude avait montré une bonne homogénéité dans les pratiques de chaque laboratoire avec l'utilisation principalement de la norme EN 15841 pour le traitement de l'échantillon et de la norme EN 14902 pour la minéralisation et l'analyse.

Les résultats sur des matériaux de référence certifiés habituellement employés par les laboratoires avaient également montré leur capacité à minéraliser les particules après évaporation pour la plupart des éléments recherchés (sauf Cr) avec des taux de récupération acceptables malgré des procédures parfois variables.

CIL-NILU : Une comparaison inter-laboratoire est mise en œuvre par le NILU tous les ans sur des solutions étalons d'eau de pluie à laquelle participe régulièrement en France, le LCSQA-Douai ainsi que SGS Multilab et CARSO (Lyon). Il s'agit de 4 solutions de précipitations synthétiques indiquées H1, H2, H3 et H4 qui sont envoyées en septembre de chaque année à plusieurs dizaines de laboratoires européens. Ces solutions contiennent des teneurs variables en As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn typiques de sites ruraux ou de sites plus contaminées. Les analyses doivent être transmises au NILU (site internet) fin Novembre et les résultats sont ensuite publiés sur leur site.

Dans les deux exercices décrits plus haut, seule l'incertitude de la partie analytique est formellement prise en compte à travers des exercices de recouvrement sur des matériaux ou des solutions étalons et de validation de la justesse de mesure reposant sur la compétence des laboratoires en charge des analyses.

L'étape de prélèvement qui incombe aux AASQA représente pourtant la plus grande part de l'incertitude de mesure des dépôts atmosphériques comme l'attestent les essais effectués lors de l'établissement de la norme EN 15841. C'est donc sur cette partie amont qu'il serait important d'apporter un soutien aux AASQA afin de confirmer ou valider le choix d'une méthode de prélèvement selon les sites de mesures.

Trois problématiques principales devraient être abordées :

- Le choix du préleveur,
- L'estimation de la fraction adsorbée de métaux sur l'entonnoir,
- L'estimation de la fraction insoluble dans le dépôt totale.

Les essais sur le terrain seraient cependant relativement lourds et long à mettre en place étant donné la fréquence des prélèvements allant de 2 (jauges NILU/Précipitation) à 4 semaines (Bergerhoff) selon les préleveurs mis en œuvre. Cela supposerait donc d'effectuer des essais de plusieurs mois afin de valider la méthode. D'autre part, le choix du type de préleveur étant site-dépendant car lié aux types et flux de particules, ainsi qu'à la saisonnalité des dépôts, il est peu envisageable de pouvoir développer un CIL au niveau national.

Des essais sur chacun des sites de mesure en France semblent plus adaptés afin de valider le choix du protocole actuellement utilisé comme le recommande la norme.

5.5 Conclusions et perspectives

L'étape de prélèvement dans la mesure des dépôts atmosphériques est déterminante dans l'estimation des incertitudes de mesure mais celle-ci doit être évaluée au niveau de chaque site de mesure. En effet, le type de collecteur et la procédure à mettre en place est, selon la norme, fonction de l'intensité des dépôts secs et humides. Les essais doivent se faire au démarrage de la campagne de mesure pour valider le choix du protocole le plus adapté. Il faudrait donc développer une méthodologie de test sur chacun des sites français afin de répondre aux recommandations de la norme. L'estimation de la fraction métallique adsorbée sur les parois de l'entonnoir et celle de la fraction insoluble dans les dépôts doit notamment permettre de définir la méthode de collecte la plus adaptée au site de mesure.

Concernant la partie analytique proprement dite, il existe déjà une CIL développée par le NILU sur des précipitations synthétiques à laquelle pourraient être intégrés les laboratoires d'analyse. Un exercice de comparaison similaire au niveau national pourrait toutefois être développé par le LCSQA si cela apparaissait nécessaire vis-à-vis des AASQA et des laboratoires impliqués dans cette surveillance.

6 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 un site urbain localisé à Nogent sur Oise. 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, ...) présente des dépassements de seuil en PM₁₀ (> 50µg/m³ en moyenne journalière plus de 35 jours/an) et se trouve dans l'obligation de prendre des mesures vis-à-vis de la réglementation européenne.

6.1 Principe

Des particules ont été collectées quotidiennement du 9 mars 2011 au 6 mars 2012 sur filtres en fibre de quartz (150 mm) à l'aide d'un Digital DA80 (30 m³/h) sur le site de Nogent sur Oise (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 118 échantillons ainsi que 8 filtres vierges pour la détermination des blancs de filtre.

Au total, 17 éléments ont été analysés par ICP-MS (Perkin Elan 6100 DRC) et 8 éléments majeurs ont été analysés par ICP-AES (Thermo IRIS Intrepid).

6.2 Préparation et analyse des échantillons de Nogent sur Oise

Les filtres ont été stockés dans leurs boîtes de pétri à 4°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 ultra-pure 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 de 8 blancs de filtres vierges analysés selon le même protocole que les échantillons.

6.3 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 d'autres sites CARA et au cours des années précédentes en utilisant notamment des modèles de types sources-récepteurs (PMF-Positive Matrix Factorization) permettant d'identifier les principales sources d'émissions de PM₁₀. 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.

7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les PM₁₀ sont actuellement analysés dans le cadre de l'évaluation préliminaire ou de la surveillance réglementaire par une grande majorité d'AASQA. Nos actions, en 2013, 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 »,
- L'organisation 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,
- Une étude de faisabilité d'une comparaison inter-laboratoire portant sur la mesure de métaux dans les dépôts atmosphériques,

- 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 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 (3675 filtres distribués au cours de l'année 2013 auprès de 16 AASQA).

L'organisation d'exercices d'intercomparaison 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 2013 au niveau national (Annexe 1), confirme la qualité des résultats généralement obtenus par les laboratoires d'analyse employés par les AASQA.

Rappelons que le guide technique et méthodologique concernant l'analyse des métaux dans les PM₁₀ 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.

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 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.
- Le développement de CIL au niveau de la mesure des dépôts atmosphériques de métaux peut être envisagé soit au niveau de la partie analytique de façon similaire à celle des PM₁₀, soit afin de répondre aux recommandations de la norme EN 15841 en effectuant des essais (adsorption; filtration) sur les sites (6 en France) effectuant ce type de prélèvement.
- 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 ...), 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) devrait permettre de mieux contraindre les phénomènes de formation ou de transport rapides des PM₁₀ et doit donc être suivi avec intérêt.

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



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

Laurent ALLEMAN, Bruno MALET,
Guillaume LABARRAQUE

Novembre 2013

Table des matières

1	INTRODUCTION.....	4
2	PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	4
2.1	Principe de préparation des échantillons de particules.....	4
2.2	Description du système de prélèvement	5
2.3	Validation de la méthode de prélèvement	6
2.4	Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison.....	6
2.5	Filtres pour la solution étalon de l'exercice de comparaison.....	8
2.6	Préparation de la solution synthétique de l'exercice de comparaison.....	8
2.7	Matériau de référence certifié déposé sur filtre en quartz pour l'exercice de comparaison.....	8
3	LABORATOIRES PARTICIPANTS.....	9
3.1	IANESCO Chimie	9
3.2	Laboratoire Départemental de Haute Garonne.....	9
3.3	Carso LSEHL.....	9
3.4	TERA Environnement.....	9
3.5	LUBW (ex UMEG).....	10
3.6	Laboratoire INERIS.....	10
3.7	Laboratoire de Rouen.....	10
3.8	Laboratoires des Pyrénées et des Landes:	10
3.9	MicroPolluants Technologie	10
3.10	Ecole des Mines de Douai	11
4	RESULTATS DE LA COMPARAISON.....	11
4.1	Présentation des résultats sur filtres	11
4.1.1	Analyse des filtres vierges	11
4.1.2	Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique.....	12
4.1.3	Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération.....	13
4.1.4	Présentation des résultats pour le filtre étalon LNE	
4.1.4.1	Principe des essais.....	
4.1.4.2	Détermination des valeurs de référence du filtre étalon LNE	
4.1.5	Analyse des filtres chargés.....	13
4.1.5.1	Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane	13
4.1.5.2	Analyse sous forme de Z-score.....	16
4.1.5.3	Estimation des incertitudes de mesures	20
4.2	Présentation des résultats pour la solution étalon.....	21
4.2.1	Principe des essais	21
4.2.2	Détermination des valeurs de référence des solutions étalons.....	
4.2.3	Résultats de la comparaison interlaboratoires	
4.2.3.1	Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires	
4.2.3.2	Détermination de la reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2)	
4.2.3.3	Comparaison aux valeurs de référence LNE	
4.2.3.4	Conclusions	
5	CONCLUSION.....	34
	ANNEXE 1 : RESULTATS BRUTS.....	37
	ANNEXE 2 : Z-SCORES CALCULES A PARTIR DE LA MOYENNE DES RESULTATS DES LABORATOIRES	40

1 INTRODUCTION

La directive cadre 96/62/EC fixe une contrainte réglementaire à la mesure de certains polluants atmosphériques. Parmi ces polluants, on compte quatre éléments métalliques, As, Cd, Ni et Pb, présents dans les particules en suspension dans l'air ambiant (PM₁₀). Les directives 2008/50/CE et 2004/107/CE précisent les modalités d'application de ces mesures.

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

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

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

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

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

En France, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) réalisent les prélèvements et sous-traitent pour la plupart, la préparation des échantillons et leurs analyses à des laboratoires. Actuellement, on compte une dizaine de laboratoires d'analyse travaillant avec les AASQA. Afin de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats produits, et à la suite de travaux similaires effectués en 2003, 2004, 2005, 2007, 2009 et 2011, un exercice de comparaison inter-laboratoires a été réalisé dans le courant de l'année 2013. Ce rapport décrit cette opération en abordant les points suivants :

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

2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

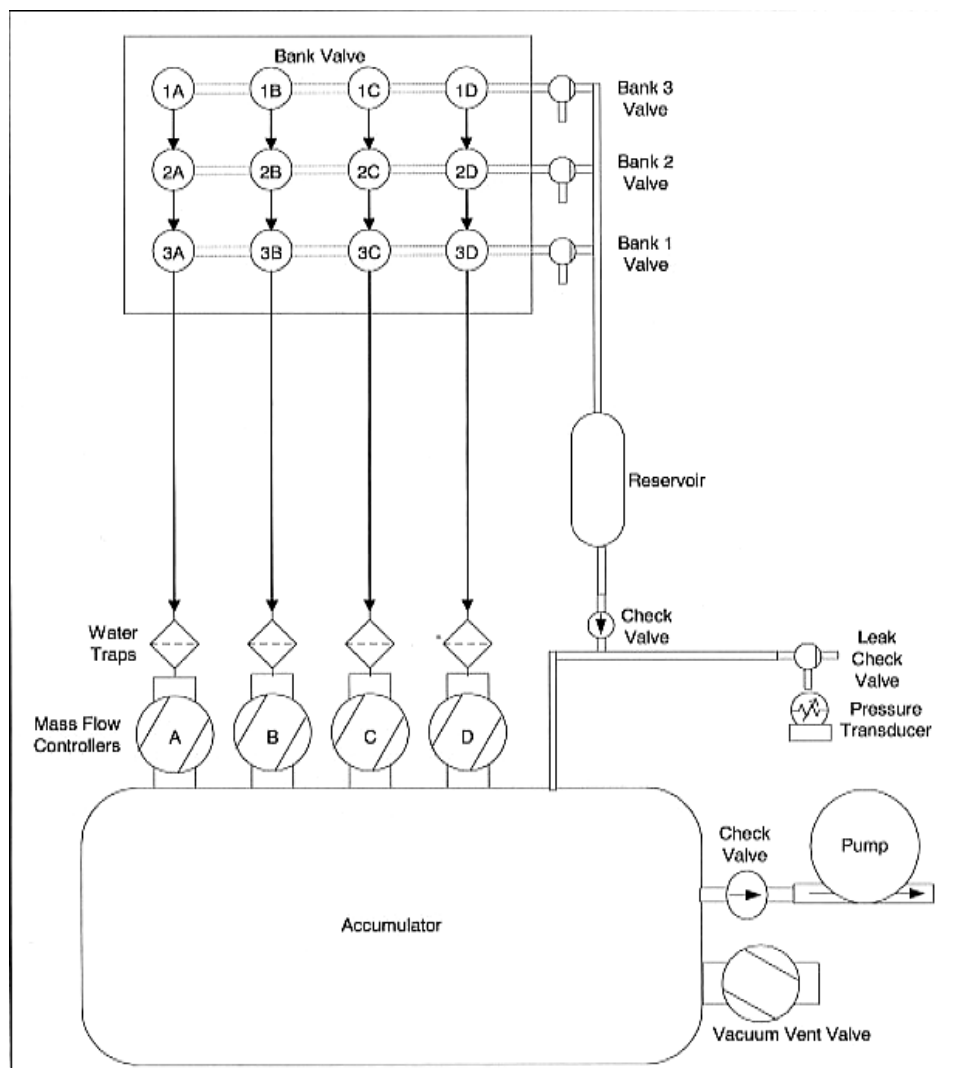
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules

La fraction PM₁₀ des particules atmosphériques est prélevée en "semi-parallèle" sur douze filtres. Le préleveur utilisé possède douze voies de prélèvement, mais ne permet de prélever que sur quatre voies de façon simultanée. La stratégie adoptée a été de former trois groupes de prélèvement, chacun constitué de quatre voies, et de pomper de façon séquentielle pendant trois minutes avec chaque groupe. Cette opération a été répétée jusqu'à l'accumulation d'une quantité de particules suffisante pour l'analyse (trois semaines équivalentes à une semaine en continu). Lors de l'exercice de comparaison inter-laboratoires, un filtre de chacun des trois groupes de

prélèvement a été conservé et analysé à Mines Douai de manière à établir une traçabilité de l'homogénéité des filtres.

2.2 Description du système de prélèvement

Le préleveur est un système fabriqué par Rupprecht et Patashnick (modèle Speciation 2300). Le graphique 1 présente son schéma fluide. Il possède douze canaux de prélèvement (numérotés de 1A à 3D). Sur chaque canal, il est possible d'adapter une cartouche comprenant un porte-filtre et un impacteur de diamètre de coupe égal à $10\ \mu\text{m}$ et fonctionnant à un débit nominal de $16,9\ \text{L/mn}$. Les douze canaux sont reliés à un bloc contenant des électrovannes (Bank Valve). Ce bloc sert de répartiteur de débit permettant de sélectionner les canaux qui fonctionnent. La régulation du débit est réalisée grâce à quatre régulateurs de débit massique (Mass Flow Controllers). Les régulateurs de débit massique sont reliés à une pompe par l'intermédiaire d'un accumulateur. Comme le préleveur ne possède que quatre régulateurs de débit massique, le nombre de canaux prélevant en parallèle est limité à quatre.



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

Les douze canaux sont répartis en groupes. Un groupe désigne un ensemble de canaux prélevant en parallèle. Il est possible de définir trois groupes de quatre canaux ou quatre groupes de trois canaux ou six groupes de deux canaux ou douze groupes d'un canal. Les canaux d'un groupe fonctionnent en même temps; par contre, les groupes prélèvent de façon séquentielle.

Nous avons ici défini trois groupes de quatre canaux. Ces trois groupes prélèvent successivement avec une période d'alternance de trois minutes sur la durée totale du prélèvement. Les filtres prélevés dans un même groupe (sous réserve de l'homogénéité chimique des filtres vierges) sont a priori équivalents, puisque le même volume d'air (contrôlé par régulateur de débit massique) est prélevé simultanément. L'homogénéité des filtres entre groupes est moins évidente, le prélèvement n'étant pas simultané. De brusques changements de concentration pourraient entraîner des variations d'un groupe à l'autre.

2.3 Validation de la méthode de prélèvement

Ce paragraphe est un rappel des travaux réalisés en 2003 pour la validation de la méthode de prélèvement (se reporter au rapport LCSQA 2003 et 2004 pour les détails méthodologiques).

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

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

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

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

D'autres essais comparatif à différents débits (10 L/mn ou 16,7 L/mn) ou pour différents filtres en fibre de quartz QAT-UP (Pall) au lieu de QMA (Whatman) ont permis de statuer sur l'intérêt de privilégier des plus hauts débits et de sélectionner les filtres les moins contaminants (Pall QAT-UP).

2.4 Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison

Quatre séries de prélèvements ont été réalisées afin de fournir les échantillons de l'exercice de comparaison. Chaque laboratoire a reçu quatre filtres chargés de particules ainsi que 10 filtres vierges afin qu'ils puissent déterminer leurs limites de détection et de quantification méthodologique. La durée de prélèvement pour chaque série de filtre a été de 21 jours, correspondant à un volume d'air prélevé compris entre 160 et 173 m³ par filtre, comparable à un échantillon hebdomadaire collecté par les AASQA. Les teneurs en As, Cd, Ni et Pb sont basses et représentatives de celles mesurées sur un site urbain de fond.

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

Les trois filtres analysés à Mines Douai ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé selon la norme EN 14902. Les résultats obtenus sont exprimés dans les tableaux 2 à 5. Chaque tableau présente les concentrations en un élément. Chaque ligne correspond à un prélèvement. Les résultats sont exprimés après soustraction des concentrations moyennes obtenues lors de l'analyse des 10 filtres vierges. Les trois premières colonnes présentent les résultats d'analyses en ng/filtre. Les colonnes suivantes montrent la moyenne, le coefficient de variation et la répétabilité. La répétabilité a été calculée en utilisant l'écart-type des concentrations élargies à l'aide du coefficient de Student bilatéral ($t = 4,3$) avec un risque $\alpha = 5\%$.

Tableau 2 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – As

Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
0,43	75	78	72	75	4%	14
0,31	49	48	54	50	6%	13
0,60	103	89	96	96	7%	30
0,36	59	60	60	60	1%	4

Tableau 3 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Cd

Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
0,19	34	33	31	33	4%	6
0,15	26	25	23	25	5%	5
0,30	51	47	45	48	7%	14
0,31	51	51	52	51	0%	1

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

Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
1,59	262	287	273	274	5%	54
1,12	189	178	173	180	4%	34
1,27	233	183	193	203	13%	113
1,01	159	179	167	169	6%	44

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

Concentration ambiante ng/m ³	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
5,86	993	1049	992	1011	3%	140
5,86	960	939	923,9	941	2%	79
8,59	1545	1328	1260,2	1378	11%	639
7,20	1173	1217	1223	1204	2%	118

Les résultats obtenus en termes d'homogénéité sont satisfaisants :

- les écarts de concentrations entre les différents groupes sont faibles,
- le coefficient de variation moyen obtenu pour chaque élément (globalement <8%) est similaire à celui observé lors des tests effectués les années précédentes sauf pour le Ni (13%) et le Pb (11%) qui présentent un coefficient supérieur pour le prélèvement 3.

Il faudra donc tenir compte de cette plus grande variabilité pour ces éléments dans cet échantillon lors de l'analyse des résultats des laboratoires participants.

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

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

Le LNE a légèrement dopé la solution finale afin de respecter des valeurs préalablement fixées pour ces quatre métaux. Deux litres de solution acidifiée à 7% en acide nitrique ont ainsi été préparés puis répartis dans des flacons en polypropylène Nalgène de 50 mL afin d'être transmis aux laboratoires.

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

De l'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée à l'acide nitrique à 2 % a été dopée par des ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté. Deux litres de solution ont ainsi été préparés puis répartis dans des flacons en polypropylène Nalgène de 50 mL afin d'être transmis aux laboratoires participants.

2.7 Matériau de référence certifié déposé sur filtre en quartz pour l'exercice de comparaison

Le LNE produit des matériaux de référence certifiés en As, Cd, Ni, Pb à partir de particules déposées sur des filtres en quartz.

Chaque laboratoire a reçu un filtre en quartz accompagné de son certificat pour les quatre métaux réglementés incluant également des données d'analyses sur certains éléments majeurs présents dans les particules du MRC.

3 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Dix laboratoires (y compris l'Ecole des Mines de Douai) ont participé à l'exercice de comparaison 2013. Ce chapitre donne un bref aperçu des techniques et méthodes qu'ils mettent en oeuvre et des performances analytiques affichées en termes de limites de détection. La limite de détection analytique (L_{Da}) est définie comme trois fois l'écart type de l'analyse moyenne de dix solutions composées de la matrice des échantillons.

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

3.1 IANESCO Chimie

Associé aux AASQA : Air Pays de Loire, Atmo Poitou-Charentes, Air Com, Atmo Nord-Pas de Calais, AIRAQ, Scal'Air.

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
L_{Qm} (ng/filtre)	2,8	0,6	25	3,9
L_{Da} (ng/L)	5,0	2,8	2,1	4,4

3.2 Laboratoire Départemental de Haute Garonne

Associé aux AASQA : ORAMIP

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
L_{Qm} (ng/filtre)	11	9,2	823	163
L_{Da} (ng/L)	62	16	981	219

3.3 Carso LSEHL

Associé aux AASQA : Atmo Rhône Alpes

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
L_{Qm} (ng/filtre)	2,3	2,4	101	9,1
L_{Da} (ng/L)	8,0	9,2	67	18

3.4 TERA Environnement

Associé aux AASQA : MADININAIR

Type de chauffage : Minéralisateur avec bloc chauffants ouvert à 120°C

Mélange acide : acide nitrique, acide fluorhydrique

Technique d'analyse : ICP-MS (DRC en NH₃ pour Cd)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	4,0	4,8	158	28
LDa (ng/L)	42	10	26	12

3.5 LUBW (ex UMEG)

Associé aux AASQA : Bundesland Baden-Wurttemberg, ASPA

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

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

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	12	4,0	179	16
LDa (ng/L)	64	5,8	240	93

3.6 Laboratoire INERIS

Associé aux AASQA :

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	4,6	0,9	84	18
LDa (ng/L)	55	2,6	126	35

3.7 Laboratoire de Rouen

Associé aux AASQA : Air Normand

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé.

Mélange acide de la mise en solution : acide nitrique, eau oxygénée,

Technique d'analyse : ICP-MS avec cellule de collision (He/H)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	25	1,3	56	12
LDa (ng/L)	627	17	241	49

3.8 Laboratoires des Pyrénées et des Landes:

Associé aux AASQA : AIRAQ

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	25	4	81	92
LDa (ng/L)	65	97	320	66

3.9 MicroPolluants Technologie

Associé aux AASQA : Atmo Auvergne, Air Languedoc Roussillon, Air Lorraine, Atmo Franche Comte, Oramip, Atmo Champagne Ardenne, Lig'air, Limair, Atmos'air

Bourgogne, Air Breizh, Airparif, Gwad'air, Atmo PACA, Airfobep, Scal-air et Madinair.

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse ICP-MS avec cellule de collision

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	1,8	1,1	90	12
LDa (ng/L)	167	28	714	131

3.10 Mines Douai

Associé aux AASQA : Analyses dans le cadre de CARA

Type de chauffage : Micro-ondes, milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	5,6	5,3	40	17
LDa (ng/L)	5,6	1,2	5,1	1,7

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

4 RESULTATS DE LA COMPARAISON

4.1 Présentation des résultats sur filtres

4.1.1 Analyse des filtres vierges

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

Tableau 6 : Concentrations moyennes en métaux dans les 10 filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
As	-0,7	-1,1	0,2	2,3	3,24	-2,2	0,88	0,6	-9,9	0,44
Cd	0,2	-2,6	0,1	5,8	4,13	0,7	0,38	0,0	-0,1	0,46
Ni	18,3	297,0	15,8	324,3	87,0	133,4	79,1	34,6	8,4	24,5
Pb	2,1	58,4	2,7	55,3	57,0	11,6	2,9	5,9	1,7	4,2

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

Neuf laboratoires obtiennent des valeurs moyennes de blancs inférieures à leurs LDm pour le Cd, six laboratoires pour l'As, cinq pour le Pb et trois pour le Ni. Cela

reflète les difficultés plus importantes rencontrées par quelques laboratoires pour certains éléments. Toutefois, les valeurs de blancs sont pour la plupart, largement inférieures aux teneurs en éléments contenues dans les filtres impactés de PM₁₀. Seuls les laboratoires L2, L4 et dans une moindre mesure L6 présentent des valeurs de blancs en Ni pouvant poser problèmes au regard des concentrations à mesurer dans les échantillons. En effet, elles sont supérieures à la LQm exigée (voir tableau 7) ce qui, selon les conditions définies par le guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant (LCSQA 2007/2), nécessite d'identifier puis d'éliminer la source de contamination. Les plus fortes valeurs en Ni pour les laboratoires L2 et L4 semblent a priori, dû à la méthode de minéralisation utilisant le mélange HNO₃/HF. La présence de HF induit une plus grande variabilité et de plus fortes teneurs en Ni par la minéralisation totale de la matrice en quartz, voire des interférences lors de l'analyse par ICP-MS.

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

4.1.2 Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique

Les limites de détection basées sur la mesure répétée des dix filtres vierges en quartz peuvent être très variables en fonction des méthodes de minéralisation et d'analyse, de la qualité des réactifs utilisés, des conditions opératoires et de l'expérience de l'analyste.

Elles sont généralement inférieures d'un facteur 10 ou plus, aux limites de détection préconisées par la norme EN 14902 (10% de la valeur cible ou limite). De ce fait, il était facilement envisageable d'obtenir de la part des principaux laboratoires prestataires, des LDm et des LQm plus basses que celles requises par la norme. Il a ainsi été défini dans le cadre du GT national « Polluants de la 4^{ème} directive fille et plomb » d'exiger des LDm et LQm inférieures aux valeurs recommandées par la norme qui permettraient de limiter le nombre de valeurs mesurées non quantifiables comme cela est souvent le cas en zone rurale ou périurbaine.

Tableau 7 : Limites de détection et de quantification méthodologiques exigibles issues du rapport LCSQA suite au GT « Polluants de la 4^{ème} directive fille et plomb »

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

Des explications plus détaillées à ce sujet sont disponibles dans le guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant (LCSQA 2011).

Tableau 8 : Limites de quantification méthodologiques en 2013 (ng/filtre)

LQm ng/filtre	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
As	2,8	4,0	4,6	12,2	24,9	10,6	1,8	24,7	2,3	5,6	9,4	8,8
Cd	0,6	4,8	0,9	4,0	4,0	9,2	1,1	1,3	2,4	5,3	3,4	2,7
Ni	24,9	158,1	84,4	179,0	81,3	823,1	89,5	56,0	100,9	40,1	163,7	236,6
Pb	3,9	27,6	17,9	15,8	91,7	162,8	11,6	11,6	9,1	16,5	36,8	50,9

L'ensemble des laboratoires obtient des LQm inférieures à la valeur exigée par le guide technique LCSQA pour l'As et Cd. Seul le laboratoire L6 obtient des LQm en Ni et Pb supérieures aux valeurs exigées liées à des teneurs fortes et variables mesurées dans les filtres vierges. Ce résultat semble indiquer un problème de reproductibilité pour L6, due par exemple à une contamination accidentelle lors de la minéralisation ou de l'analyse pour ces éléments.

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

L'une des sources importantes d'incertitude de mesure est liée à la mise en solution des particules qui doit être quantitative et respecter des taux de récupération pour être validé ($100\pm 10\%$ pour Cd et Pb et $100\pm 15\%$ pour As et Ni). Cependant, selon la méthode mise en œuvre (four micro-onde, plaques ou blocs chauffants, milieu ouvert ou fermé, ...) et le type de MRC utilisé, les résultats peuvent varier considérablement. Lors de cette intercomparaison, le NIST 1648a (poussière urbaine), le NIES-8 (émission de véhicules), le BCR 38 (poussière de charbon), le BCR 176R (cendres volantes), le CTA-FFA-1 (cendres volantes) et l'ERM-CZ120 (Particules assimilées à des PM₁₀) ont été minéralisés selon le protocole habituel de chaque laboratoire. Les quelques résultats situés légèrement en dehors des critères de qualité (en rouge) ne semblent pas clairement liés à un MRC spécifique mais sont probablement associés à la procédure mise en œuvre lors de l'attaque. A noter que si l'on prend en compte les écart-types des moyennes reportées par chaque laboratoire, seul le Ni présente un taux de récupération trop faible pour les laboratoires L3 et L9.

Tableau 9 : Taux de récupération moyen (%) obtenu par chaque laboratoire pour 10 MRC analysés

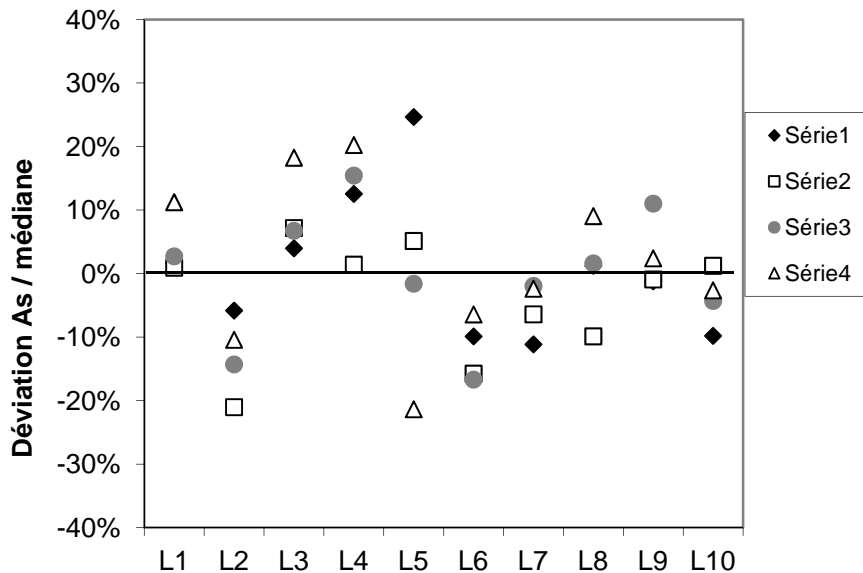
Taux %	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
MRC	NIST 1648a	ERM-CZ120	NIST 1648a	BCR - 038	NIST 1648a	CTA-FFA-1	NIES-8	NIST 1648a	BCR - 176R	NIST 1648a
As	99,5	82,6	92,0	100,9	94,9	109,7	111,4	99,9	84,6	106,7
Cd	104,2	94,5	83,3	104,0	95,9	80,6	100,6	93,7	90,9	99,0
Ni	88,9	104,4	76,3	101,2	97,9	103,3	93,3	94,1	71,5	106,2
Pb	92,9	112,2	85,4	97,5	96,5	100,4	96,1	94,4	93,2	94,5

4.1.4 Analyse des filtres chargés

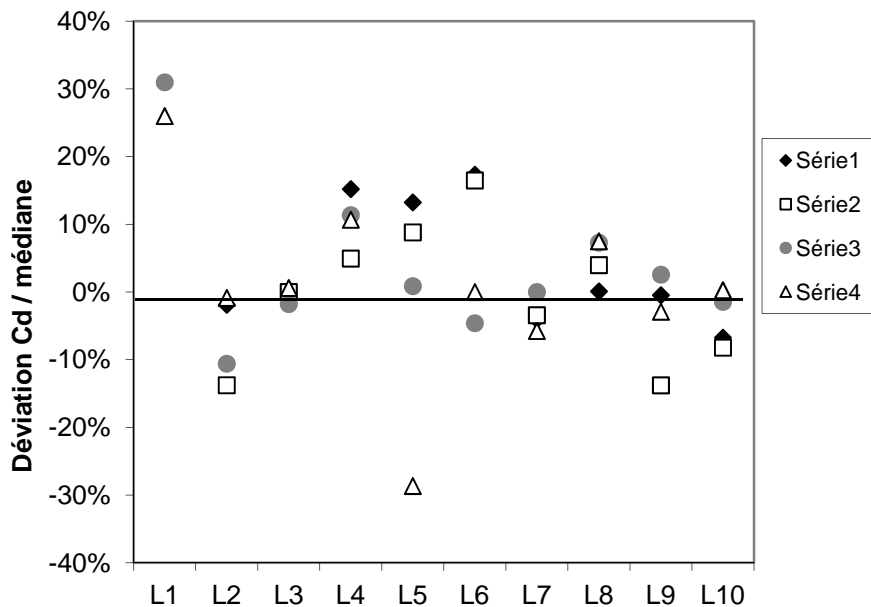
L'ensemble des résultats détaillés est regroupé dans l'annexe 1.

4.1.4.1 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane

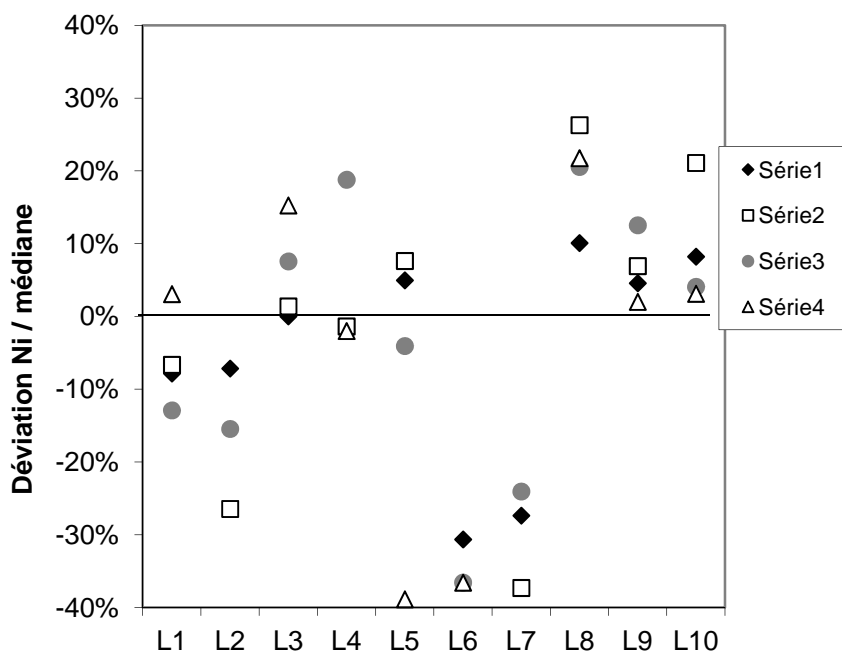
Les résultats sont présentés ici sous forme d'écart par rapport à la médiane de l'ensemble des valeurs de chaque laboratoire. Nous avons reporté pour chaque élément, le critère de qualité recommandé par la norme EN 14902 (40% pour As, Ni et Cd ; 25% pour Pb) afin de faire ressortir les éventuelles valeurs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



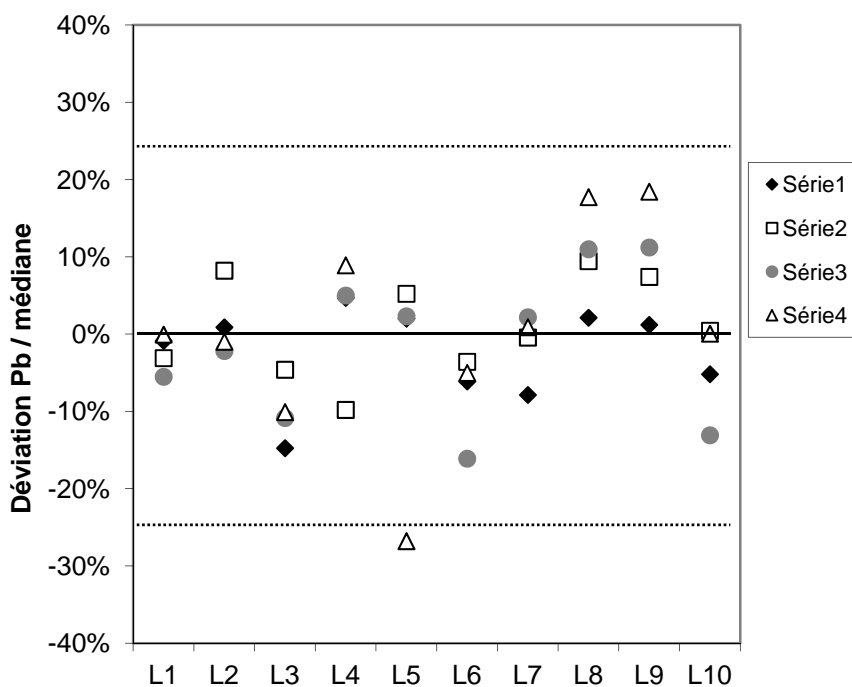
Graphique 2 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – As



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



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



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

Concernant l'As, l'ensemble des laboratoires présentent des résultats compris dans la gamme des critères de qualité (40 %) définis par rapport aux valeurs cibles de la 4^{ème} Directive fille. A noter que pour le Cd, le laboratoire L1 obtient 2 valeurs en dehors du critère de qualité de 40%. Pour le Ni, les laboratoires L6 et L7 ont chacun

1 valeur en dehors des 40% et pour le Pb, le laboratoire L5 possède 1 valeur en dehors des 25%.

Ceci peut sans doute être attribué à des valeurs de blancs mal contrôlés, des problèmes de taux de recouvrement et des LQm parfois trop fortes.

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

4.1.4.2 Analyse sous forme de Z-score

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

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

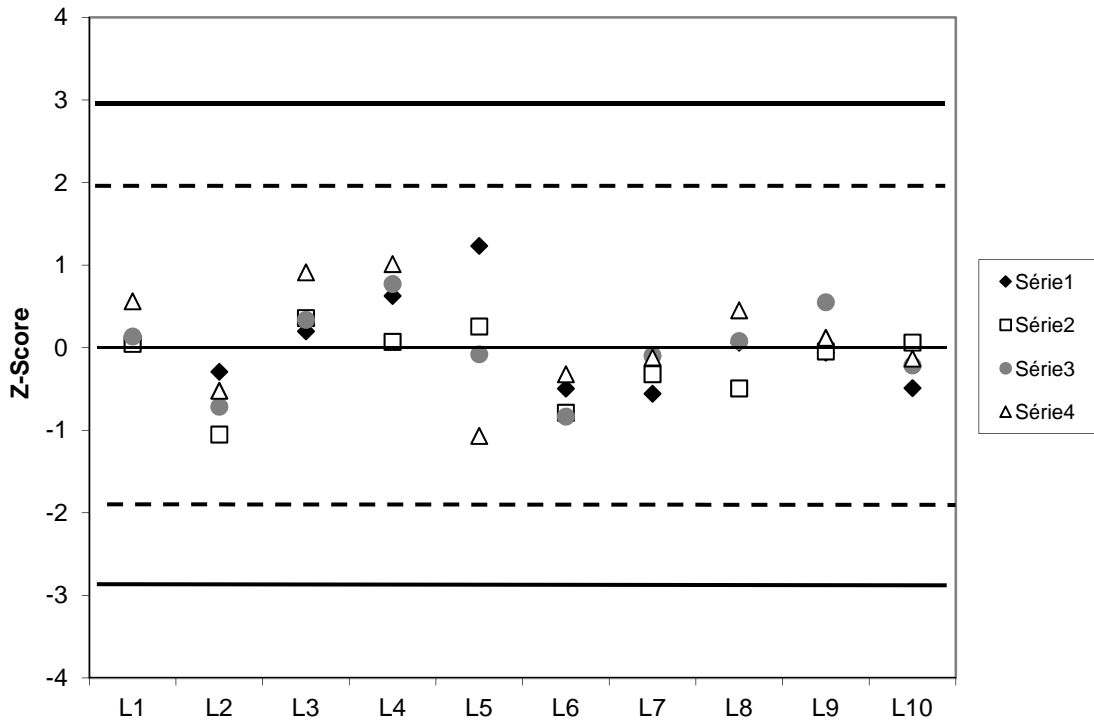
- où Z est le résultat transformé,
 X_{LAB} est le résultat du laboratoire,
 X_{REF} est la valeur de référence ou encore l'estimation de la valeur vraie,
 S est l'unité d'écart qui est une estimation de l'écart-type associé à l'incertitude sur les mesures

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

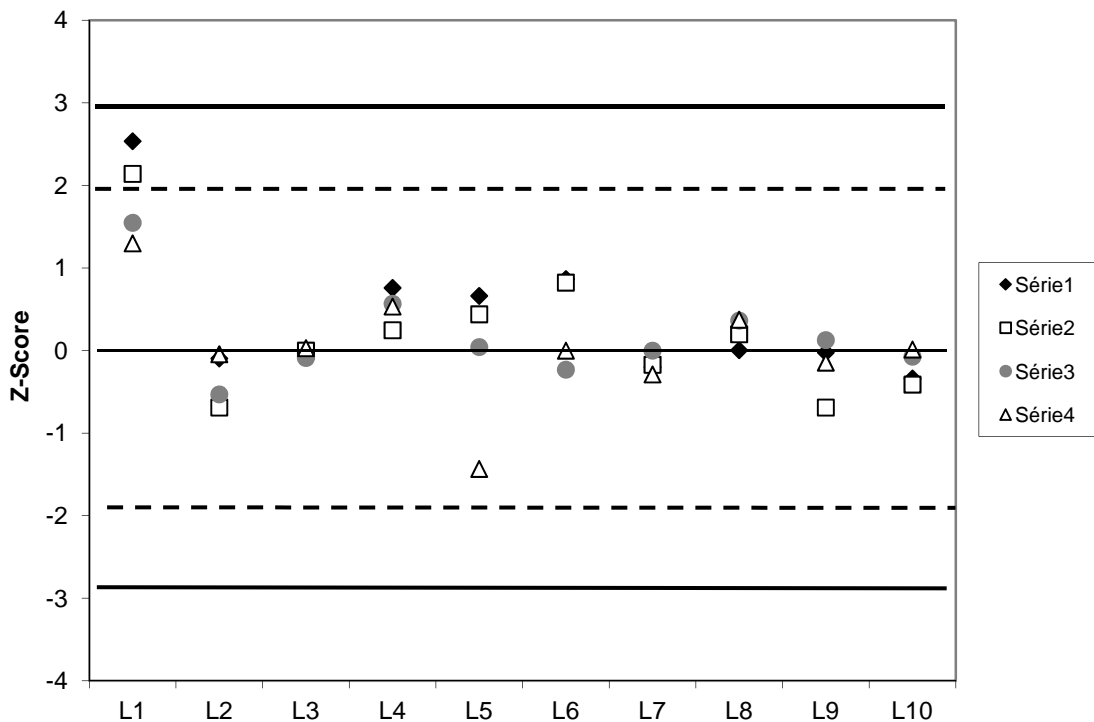
Pour exploiter les résultats de cet exercice, nous avons choisi d'estimer la valeur vraie (X_{REF}) à l'aide de la médiane des résultats de l'ensemble des laboratoires participants. L'unité d'écart (S) a été estimée sur la base des valeurs d'incertitude retenues par les directives européennes, à savoir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

Avant d'effectuer un calcul du Z-score, un test de Grubbs a été réalisé afin d'identifier d'éventuelles valeurs aberrantes par rapport à une distribution normale. Aucune valeur n'a du être éliminée du jeu de donnée pour l'As, Cd et Pb mais une valeur extrême a été supprimée pour le Ni sur un échantillon du laboratoire L4.

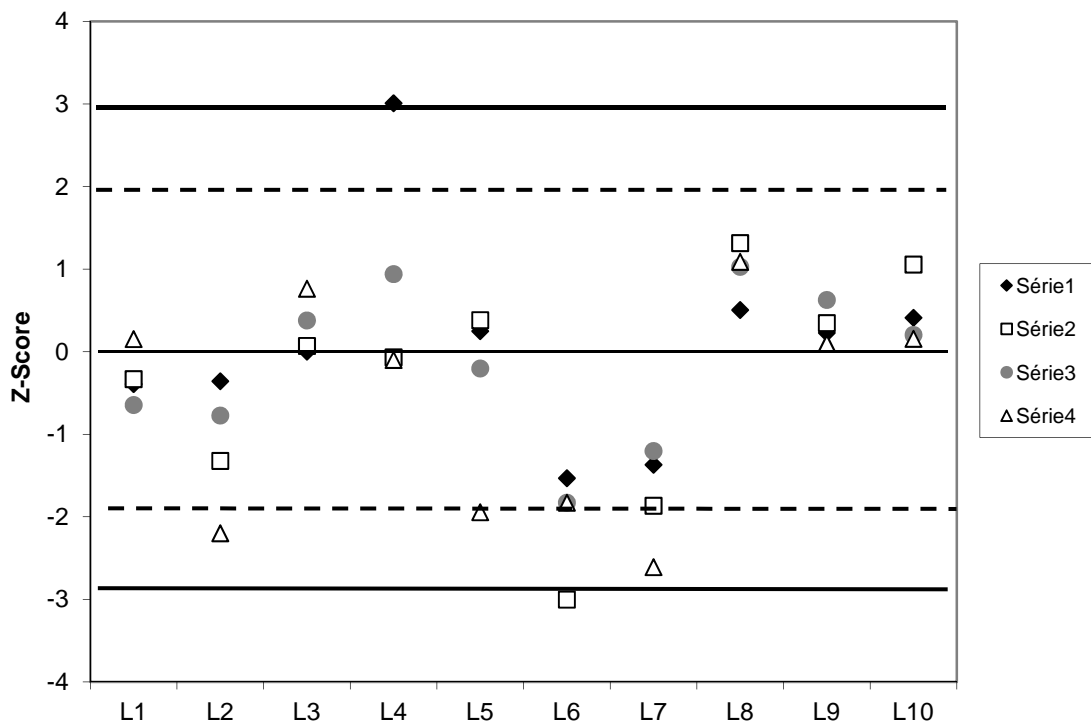
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 6 à 9 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



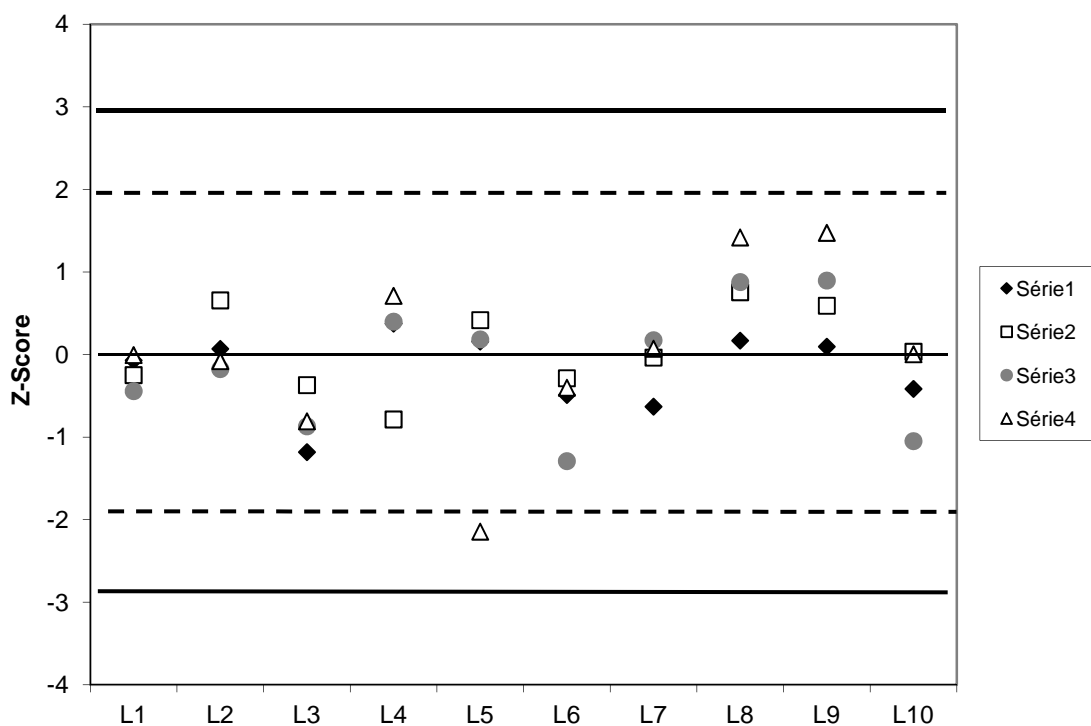
Graphique 6 : Z-scores des laboratoires – As



Graphique 7 : Z-scores des laboratoires – Cd



Graphique 8 : Z-scores des laboratoires – Ni



Graphique 9 : Z-scores des laboratoires – Pb

Nous commenterons ci-après les résultats obtenus pour chaque laboratoire.

Laboratoire L1 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Ni et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Cd, deux valeurs se situent dans l'intervalle [2,3] ce qui reste acceptable mais peut être sujet à caution.

Laboratoire L2 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, une valeur se situe entre [-2,-3], ce qui reste acceptable mais peut être sujet à caution.

Laboratoire L3 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est parfaitement maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L4 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour le Cd, As et le Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, une valeur se situe légèrement en dehors de l'intervalle [-3,3] indiquant que le processus d'analyse n'est pas totalement satisfaisant pour cet élément.

Laboratoire L5 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd et Ni. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Pb, une valeur se situe dans l'intervalle [-2,-3], ce qui est acceptable mais peut être sujet à caution.

Laboratoire 6 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, une valeur de Z-score se situe exactement à -3, ce qui reste acceptable mais peut être sujet à caution.

Laboratoire 7 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, une valeur se situe dans l'intervalle [-2,-3], ce qui est acceptable mais peut être sujet à caution.

Laboratoire 8 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est parfaitement maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 9 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est parfaitement maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

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

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

4.1.4.3 Estimation des incertitudes de mesures

Les incertitudes de mesure associées au prélèvement et à l'analyse des 4 métaux réglementés pour les 4 échantillons sur filtre ont été estimées selon la norme FD-X43-070 du 8 mai 2011 issue du groupe de travail LCSQA « incertitude ».

Bien que quelques laboratoires présentent des valeurs plus élevées (L2, L3, L6, L7) notamment pour le Cd, Ni et le Pb, les autres laboratoires respectent globalement les objectifs de qualité (tableau 11) des directives européennes (25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni) au niveau des valeurs cibles.

Tableau. 11: Incertitude de mesure moyenne pour les 10 laboratoires

Incertitude Labo AASQA 2013	Cd	As	Ni	Pb
Urel Directive (%)	40	40	40	25
Urel(Ca) (%)	28	31	52	28
Ecart type (%)	15	30	99	24

Une certaine variabilité entre les laboratoires est à noter, notamment dans le cas du Ni, suggérant que certains laboratoires ont une meilleure maîtrise de leurs incertitudes de mesure. Ces résultats montrent cependant la difficulté de répondre aux exigences de qualité de la directive en termes d'incertitudes définies au niveau des valeurs cibles et limite mais appliquées à de très faibles niveaux de concentrations.

On observe relativement peu de différence d'incertitudes entre les 4 échantillons comme on peut le constater dans le tableau 12. Cela est principalement dû à des concentrations en éléments assez similaires (facteur 2 maximum) entre les 4 échantillons analysés (voir 2.4).

Tableau 12: Incertitude de mesure moyenne pour chacun des échantillons

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
<i>Prél.1</i>	29	31	41	28
<i>Prél.2</i>	30	31	67	28
<i>Prél.3</i>	27	31	46	29
<i>Prél.4</i>	28	31	53	28

Si l'on regarde plus en détails la répartition de ces incertitudes, l'efficacité de minéralisation (taux de recouvrement) représente la part la plus importante quelque soit l'élément considéré (de 43 à 56%). L'analyse proprement dite induit une incertitude entre 24 et 43% sur la concentration élémentaire alors que l'incertitude sur le débit de prélèvement d'air ne représente que 9 à 24%. La contamination n'est significative que dans le cas du Ni, induisant alors une incertitude moyenne de 4%.

4.2 Présentation des résultats pour les solutions et filtres étalons

4.2.1 Principe des essais

Afin d'évaluer les incertitudes liées à la partie mesure proprement dite, le LNE a eu en charge de produire deux solutions certifiées en As, Cd, Ni et Pb, l'une résultante de la minéralisation de filtres impactés avec des teneurs correspondantes à $\approx 10\%$ des valeurs cibles de la directive et l'autre synthétique dopée en ces 4 éléments avec des teneurs environ 10 fois plus faibles que les valeurs de la solution de minéralisation.

En complément, un Matériau de Référence Certifié, sous la forme de particules contenant des métaux déposées sur des filtres, a été fourni aux laboratoires participants à cette comparaison inter-laboratoires 2013. Ce MRC, produit par le LNE dans le cadre des activités du LCSQA (*Convention : 2200623393*), est certifié pour l'analyse des métaux réglementés (arsenic, cadmium, nickel, plomb) dans des particules PM₁₀ en suspension dans l'air. Il a été demandé aux laboratoires participants d'effectuer la minéralisation et l'analyse de ce MRC de la même manière que pour les filtres impactés fournis par l'EMD faisant l'objet de cette comparaison 2013.

4.2.2 Préparation des solutions étalons

Solution synthétique : (Ech 4)

De l'eau ultra pure 18 M Ω .cm acidifiée par de l'acide nitrique à 2 % a été dopée par des ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté.

Deux litres de solution ont ainsi été préparés, puis répartis dans des flacons en polypropylène Nalgène.

Cette solution a été identifiée sous la référence Ech 4.

Solution de minéralisation : (Ech 5)

Pour simuler au mieux une analyse réelle, une solution a été préparée par minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières contenues sur 22 filtres en quartz impactés (atmosphère urbaine). Une première analyse a conduit à doper légèrement la solution finale afin de respecter les valeurs cibles fixées par l'EMD pour ces 4 métaux.

Deux litres de solution ont ainsi été préparés, puis répartis dans des flacons en polypropylène Nalgène. Cette solution a été identifiée sous la référence Ech 5.

4.2.3 Détermination des valeurs de référence des solutions étalons

Les valeurs de référence ont été déterminées sur chaque lot de 2 litres. La dilution isotopique par ICP/MS a été mise en œuvre pour l'analyse du cadmium, nickel et plomb et la méthode des ajouts dosés pour celle de l'arsenic. Ces deux méthodes ont été décrites dans un précédent rapport d'activité LCSQA de 2005.

Pour chaque élément, 4 déterminations ont été effectuées. La moyenne de ces 4 déterminations est prise pour valeur de référence.

Pour chacune des méthodes employées, l'incertitude finale est établie en regard du guide NF ENV 13005 pour l'expression des incertitudes de mesure, GUM. Le facteur d'élargissement est pris égal à 2 ($k = 2$) (cf. tableau 1).

Tableau 13 : Valeurs de référence du LNE et incertitudes associées ($k=2$)

Elément	As	Cd	Ni	Pb
Solution synthétique (Ech 4) Valeur de référence en µg/l	$0,339 \pm 0,010$	$0,338 \pm 0,008$	$1,826 \pm 0,014$	$29,10 \pm 0,56$
Solution de minéralisation (Ech 5) Valeur de référence en µg/l	$2,37 \pm 0,21$	$1,709 \pm 0,012$	$10,15 \pm 0,08$	277 ± 3

4.2.4 Valeurs certifiées du MRC - LNE

Les valeurs certifiées ont été obtenues en mettant en œuvre la méthode primaire de dilution isotopique pour les éléments, Cd, Ni, Pb et par la méthode alternative des ajouts dosés pour l'As, après minéralisation des filtres comme préconisé par la norme En 14902. La technique instrumentale mise en œuvre est la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif, ICP/MS, à secteur magnétique et/ou quadripolaire.

Les valeurs certifiées des éléments, exprimées en masse déposée sur le filtre, sont traçables aux unités S.I. (tableau 14).

Tableau 14 : Valeurs certifiées du MRC LNE

Elément réglementé	As	Cd	Ni	Pb
Valeurs certifiées (µg / filtre)	$0,470 \pm 0,027$	$2,95 \pm 0,12$	$0,490 \pm 0,028$	$38,5 \pm 1,5$

Les incertitudes associées sont des incertitudes types composées élargies ($k=2$). Elles tiennent compte des incertitudes de caractérisation, d'homogénéité et de stabilité.

4.2.5 Résultats de la comparaison inter laboratoires

4.2.5.1 Solutions étalons

- Détermination de la reproductibilité des mesures (Référentiel 5725-2)

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

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

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

avec p = nombre de laboratoires après les tests de Grubbs. Le laboratoire, L3, présente une valeur jugée suspecte (Grubbs à 5 % de risque) pour sa valeur en arsenic dans l'Ech 4 ; les laboratoires L3 et L5 présentent des valeurs suspectes en cadmium dans l'Ech 5 (Grubbs à 5 % de risque). Ces valeurs seront toutefois conservées.

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

- *Solution synthétique (Ech 4)*

Tableau 15 : Résultats obtenus sur la solution synthétique (Ech 4)

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m (µg/l)	Ecart-type de reproductibilité S_R	R	Lim - R	Lim + R	Nb moyennes en dehors
As	10	0,33	0,10	0,28	0,052	0,60	0
Cd	10	0,315	0,082	0,23	0,08	0,55	0
Ni	10	1,89	0,18	0,51	1,38	2,39	0
Pb	10	27,95	1,36	3,82	24,13	31,76	0

- *Solution de minéralisation (Ech 5)*

Tableau 16 : Résultats obtenus sur la solution de minéralisation (Ech 5)

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m (µg/l)	Ecart-type de reproductibilité S_R	R	Lim - R	Lim + R	Nb moyennes en dehors
As	10	2,25	0,46	1,29	0,95	3,54	0
Cd	10	1,74	0,25	0,69	1,05	2,44	0
Ni	10	10,42	0,58	1,62	8,79	12,04	0
Pb	10	264	13	36	227	300	0

Les moyennes de l'ensemble des laboratoires sont comprises dans les limites inférieures et supérieures de reproductibilité $Lim \pm R$.

La reproductibilité inter laboratoires S_R est de 5 % pour le dosage du Pb et comprise entre 10 % et 30 % pour celui des 3 autres éléments de la solution synthétique (Ech 4) ; concernant la solution de minéralisation (Ech 5), elle est de 5% pour le dosage du Pb et de 10 % en moyenne pour celui des 3 autres éléments.

- *Comparaison aux valeurs de référence LNE*

Les moyennes et les incertitudes-types, S_R , de l'ensemble des laboratoires sont comparées aux valeurs de référence du LNE. Des écarts normalisés sont calculés pour les dosages des 4 éléments dans la solution synthétique (Ech 4) et la solution de minéralisation (Ech 5) (cf. tableaux 5 et 6).

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

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

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

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

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

avec p = nombre de laboratoires participants.

Tableau 17 : Valeurs des écarts normalisés pour la solution synthétique (Ech 4)

Elément	As (µg/l)		Cd (µg/l)		Ni (µg/l)		Pb (µg/l)	
	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE
Ech 4								
Moyenne	0,33	0,339	0,315	0,338	1,89	1,826	27,95	29,1
Incertitude-type	0,03	0,005	0,026	0,004	0,06	0,007	0,43	0,28
Ecart normalisé	$E_N = 0,4$		$E_N = 0,9$		$E_N = 1,1$		$E_N = 2,2$	

Tableau 18 : Valeurs des écarts normalisés pour la solution de minéralisation (Ech 5)

Elément	As (µg/l)		Cd (µg/l)		Ni (µg/l)		Pb (µg/l)	
	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE
Ech 5								
Moyenne	2,25	2,37	1,74	1,709	10,42	10,15	264	277
Incertitude-type	0,15	0,11	0,08	0,006	0,18	0,04	4	1,5
Ecart normalisé	$E_N = 0,7$		$E_N = 0,4$		$E_N = 1,4$		$E_N = 3,1$	

Pour les déterminations des éléments arsenic, cadmium et nickel, il n'y a pas de différence significative entre les valeurs des laboratoires et les valeurs de référence fournies par le LNE, que ce soit pour la solution synthétique (Ech 4) ou la solution de minéralisation (Ech 5). En revanche on note un écart sur le dosage du plomb sur les deux solutions étalons avec une tendance pour plusieurs laboratoires à sous-estimer leur dosage pour cet élément ; deux groupes de résultats sont identifiés dans l'Ech 5. Cette tendance n'avait pas été observée lors de l'exercice précédent de 2011.

Les écarts relatifs entre les valeurs de référence du LNE et les valeurs des laboratoires $(X_{\text{ref}} - X_{\text{lab}}) / X_{\text{ref}}$ sont indiquées dans le Tableau 6.

Tableau 19 : Ecarts relatifs des valeurs des laboratoires par rapport aux valeurs de référence du LNE

Laboratoire	As		Cd		Ni		Pb	
	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5
L1	3 %	- 8 %	5 %	- 7 %	- 4 %	- 2 %	8 %	3 %
L2	50 %	10 %	56 %	15 %	0 %	0 %	10 %	14 %
L3	- 68 %	- 30 %	- 42 %	- 15 %	- 22%	- 15 %	5 %	9 %
L4	3 %	15 %	- 4 %	2 %	- 10 %	- 6 %	- 2 %	2 %
L5	3 %	34 %	8 %	- 35 %	- 1 %	- 2 %	4 %	6 %
L6	14 %	33 %	14 %	7 %	- 8 %	- 6 %	5 %	7 %
L7	3 %	8 %	2 %	11 %	15 %	8 %	10 %	7 %
L8	9 %	- 8 %	8 %	1 %	-4 %	- 1 %	2 %	3 %
L9	14 %	0%	23 %	2 %	7 %	0 %	- 1 %	- 3 %
L10	6%	- 1 %	- 4 %	1 %	- 8 %	- 3 %	- 2 %	1 %

4.2.5.2 Filtre MRC LNE

Tous les laboratoires ont participé à l'analyse de ce MRC. Pour chaque élément réglementé les laboratoires ont fourni les résultats des mesures des trois répétitions effectuées. La répétabilité des laboratoires a donc pu être évaluée.

- **Détermination de la répétabilité des mesures intra-laboratoire (référentiel 5725-2)**

Les tests préliminaires de Cochran ont montré que le **laboratoire n°3 présente une variance trop élevée pour les mesures de l'arsenic et le laboratoire n°9 une variance trop élevée pour l'analyse du plomb**. Ces valeurs ne seront donc pas prises en compte pour le dépouillement statistique. Pour chaque élément, les moyennes des répétabilités, S_r , et les limites de répétabilité définies par $r = 2,8 S_r$, des laboratoires retenus sont représentées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Répétabilités intra-laboratoire, MRC-LNE

Elément	Nb. Labos retenus	Moyenne générale m (ng / filtre)	Ecart-type de répétabilité S_r (ng / filtre)	r (ng / filtre)	r/m (%)
As	9	420	10	27	6
Cd	10	2758	72	202	7
Ni	10	378	20	57	15
Pb	9	35643	784	2196	6

Les répétabilités relatives sont identiques pour les analyses de As, Cd et Pb ; elles sont beaucoup plus élevées sur l'analyse du nickel.

- **Détermination de la Reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2)**

La variance de reproductibilité se détermine par la somme de la variance de répétabilité et de la variance inter laboratoires :

$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$ S_r est déterminé par la moyenne des écarts types des laboratoires et S_L par la formule :

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

Les reproductibilités obtenues pour chaque élément sont représentées dans le Tableau 9

Tableau 21 : Reproductibilité des mesures, MRC-LNE

Elément	Nb. Labos retenus	Moyenne générale m (ng / filtre)	Ecart-type de reproductibilité S_R (ng / filtre)	R (ng / filtre)	R/m (%)
As	9	420	10	27	6
Cd	10	2758	72	202	7
Ni	10	378	20	57	15
Pb	9	35643	784	2196	6

Les écarts types de reproductibilité sont très grands par rapport à la répétabilité intra laboratoires ce qui met en évidence un effet laboratoire pour tous les éléments, encore plus prononcé pour le nickel (facteur 2). Le cas particulier de cet élément est probablement en relation avec la correction de l'interférence, par spectrométrie de masse ICP/MS, de l'oxyde de calcium, CaO, sur les isotopes du nickel mal maîtrisée par les laboratoires.

- **Comparaison aux valeurs certifiées du MRC LNE**

Les écarts relatifs entre les valeurs certifiées du MRC LNE et les valeurs des laboratoires

$(X_{MRC} - X_{lab}) / X_{MRC}$ sont indiquées dans le Tableau 10.

Tableau 22 : Ecart relatifs des valeurs des laboratoires par rapport aux valeurs certifiées du MRC LNE (*) MRC endommagé (à réception)

Laboratoire	As	Cd	Ni	Pb
L1	-11 %	-1 %	9 %	-5 %
L2	-15 %	-2 %	-21 %	-1 %
L3	-2 %	-10 %	-36 %	-5 %
L4	-1 %	-1 %	-33 %	3 %
L5	-18 %	-18 %	-46 %	-17 %
L6	-14 %	-9 %	-26 %	-9 %
L7	-12 %	-8 %	-24 %	-11 %
L8	2 %	0 %	-3 %	-1 %
L9	-7 %	2 %	-27 %	-4 %
L10 *	-18 %	-19 %	-23 %	-20 %

Les écarts par rapport aux valeurs certifiées sont en moyenne de 7 à 10 % relatif pour As, Cd, Pb et 23% pour Ni ; à quelques rares exceptions près, les résultats des laboratoires apparaissent par défaut.

Le laboratoire L10 a mentionné une légère perte de particules à la réception du MRC ; ceci explique le biais par défaut constaté sur les résultats des quatre éléments.

4.2.6 Conclusions

Comme pour les exercices précédents, la comparaison inter laboratoire de 2013 a porté sur l'analyse des quatre métaux réglementés, As – Cd – Ni – Pb, dans une solution résultante de la minéralisation de filtres impactés, Ech 5, et dans une solution étalon synthétique, Ech 4, dont les teneurs des quatre métaux étaient 10 fois plus faibles que la précédente.

L'exploitation des résultats conduit à une reproductibilité inter laboratoires de 5 % pour le dosage du Pb et comprise entre 10 % et 30 % pour celui des 3 autres éléments de la solution synthétique ; concernant la solution de minéralisation, elle est de 5 % pour le dosage du Pb et de 6 % à 20 % pour celui des 3 autres éléments. La

reproductibilité est voisine de celle de l'exercice précédent sur ce type de solutions étalons.

La comparaison des valeurs consensuelles des laboratoires à celles fournies par le LNE en tant que valeurs de référence fait apparaître que pour les déterminations des éléments arsenic, cadmium et nickel, il n'y a pas de différence significative entre ces valeurs que ce soit pour la solution synthétique (Ech 4) ou la solution de minéralisation (Ech 5). En revanche on note un écart sur le dosage du plomb pour les deux solutions étalons avec une tendance pour plusieurs laboratoires à sous-estimer leur dosage pour cet élément ; deux groupes de résultats sont identifiés dans l'Ech 5. Cette tendance n'avait pas été observée lors de l'exercice précédent de 2011.

En complément, un Matériau de Référence Certifié, sous la forme de particules contenant des métaux déposées sur des filtres, a été fourni aux laboratoires participants à cette comparaison inter-laboratoires. Il a été demandé aux laboratoires participants d'effectuer la minéralisation et l'analyse de ce MRC de la même manière que pour les filtres impactés fournis par Mines Douai faisant l'objet de cette comparaison 2013.

Les résultats fournis par les laboratoires ont permis d'évaluer leurs répétabilités et la reproductibilité inter-laboratoires. Un effet laboratoire a été identifié quels que soit les éléments réglementés, effet plus prononcé sur l'analyse du nickel. Le cas particulier de cet élément est probablement en relation avec la correction de l'interférence, par spectrométrie de masse ICP/MS, de l'oxyde de calcium, CaO, sur les isotopes du nickel. Cette correction mathématique, préconisée dans la norme En 14902, semble mal maîtrisée par les laboratoires car elle engendre des résultats par défaut pour l'analyse de cet élément.

Contrairement aux solutions étalons, le dosage du plomb dans le MRC ne fait pas apparaître de biais par rapport aux valeurs certifiées. Les écarts relatifs oscillent en moyenne de 7 % à 10 % pour les éléments As, Cd, Pb et d'environ 20 % pour le Ni. On peut donc en conclure que les laboratoires maîtrisent bien la minéralisation de filtres impactés et que le nouveau MRC LNE est bien adapté à l'analyse de routine des laboratoires.

Un laboratoire a toutefois mentionné une dégradation du MRC à sa réception par perte de quelques particules du filtre impacté. Ce phénomène n'a jamais été constaté durant tout le suivi de la stabilité mécanique du MRC. Un examen des MRC disponibles sera effectué au LNE.

Globalement on peut conclure que ce nouvel exercice de comparaison inter laboratoires s'est déroulé de manière satisfaisante.

4.3 Présentation des résultats pour les métaux non réglementaires

En vue d'une éventuelle extension du nombre d'éléments réglementés et afin de répondre à la demande des AASQA et du ministère concernant le suivi de métaux non réglementés mais 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, seulement 7 laboratoires ont fourni un certain nombre de résultats.

4.3.1 Analyse des filtres vierges et limites de quantification

Le tableau suivant présente les concentrations moyennes en métaux non réglementés mesurées par les laboratoires ayant effectué ces analyses dans les dix filtres vierges en quartz fournis par Mines Douai.

Tableau 23 : Concentrations moyennes en métaux dans les 10 filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Mn	27,6		29,6	268,6	9,3		27,9	40,2		21,4
V			0,0	4,0	0,7		0,8	1,8		-0,3
Cu	12,8		36,3	56,7	125,4		36,9	23,2		13,3
Zn	5,6		49,3	1011,9	135,6			122,9		63,6
Co			4,0	8,5	3,2		0,4	0,7		0,5

Sept laboratoires rapportent des valeurs moyennes de blancs. Deux n'ont pas fournies de données pour le V et Co (L1) ou pour le Zn (L7). On note une certaine homogénéité entre les résultats sauf dans le cas du L4 qui présente des valeurs nettement supérieures aux autres en Mn et Zn, peut être là encore, dû à la minéralisation impliquant le mélange HNO₃/HF.

Tableau 24 : Limites de quantification méthodologiques en 2013 (ng/filtre)

LQm	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
ng/filtre												
Mn			27,4	26,3						31,3	28,4	2,6
V				3,3						6,4	4,8	2,2
Cu			8,9	49,1						129,5	62,5	61,4
Zn			184,6	2305,7						105,9	865,4	1248,0
Co			71,9	9,8						0,9	27,5	38,7

Seuls 3 laboratoires nous ont fait parvenir leurs LQm, ce qui limite l'interprétation qui peut en être faite. On note toutefois que le laboratoire L4 obtient logiquement une LQm élevée en Zn sans doute liée à un manque de reproductibilité de ses mesures de blancs.

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

Là encore, seuls 3 laboratoires ont fait remonter leurs valeurs de taux de recouvrement. Les résultats sont plutôt satisfaisants avec un écart moyen inférieur à 10% pour les 5 éléments supplémentaires.

Tableau 25 : Taux de récupération moyen (%) obtenus par 3 laboratoires pour 10 MRC analysés

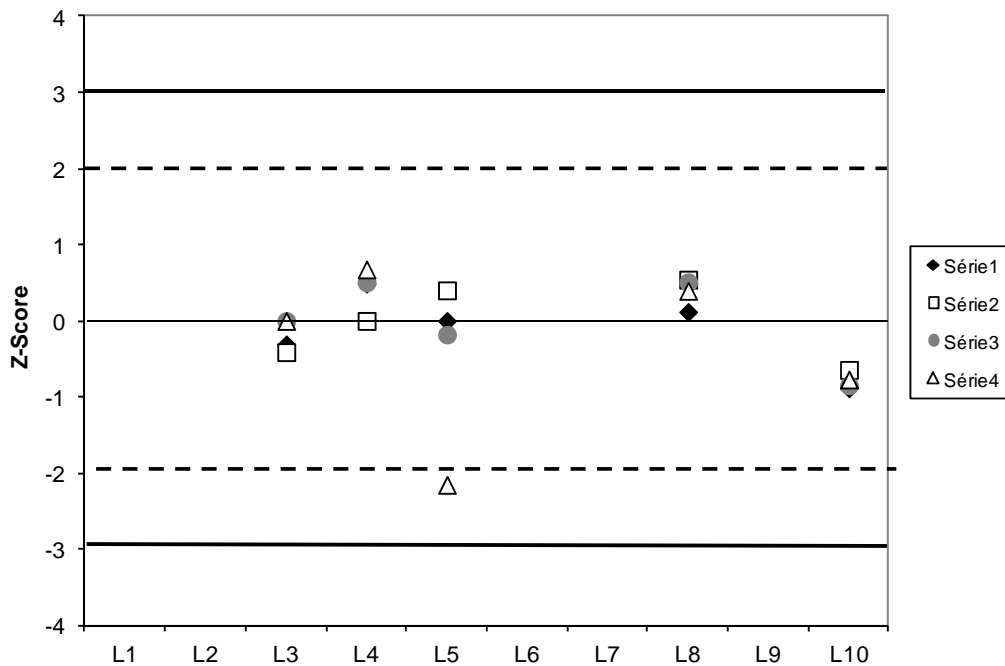
Taux % MRC	L4 BCR - 038	L5 NIST 1648a	L10 NIST 1648a	Mean	Std Dev
Mn	94,6	96,3	97,0	95,9	1,2
V	104,3	90,7	83,2	92,7	10,7
Cu	98,5	97,1	99,3	98,3	1,1
Zn	97,4	93,1	102,6	97,7	4,7
Co	103,6	90,4	82,0	92,0	10,9

Le laboratoire L10 fournit les taux les plus faibles en V et Co sans que l'on puisse en tirer de conclusions.

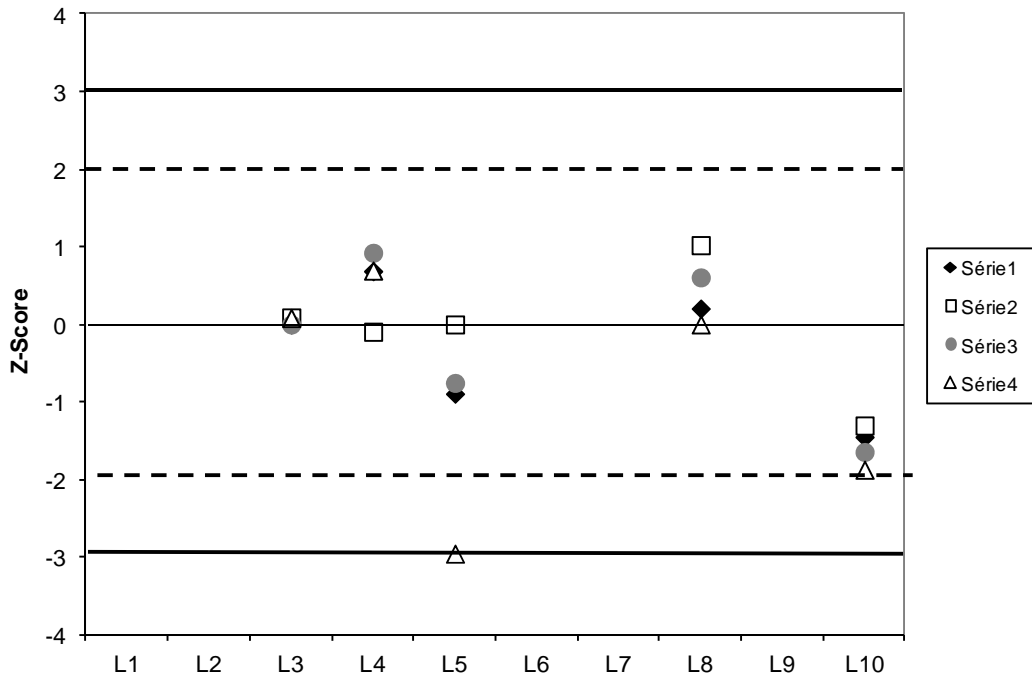
4.3.3 Analyse des filtres chargés sous forme de Z-score

Comme pour les métaux réglementés, nous avons appliqué le test du Z-score basé sur l'hypothèse que les résultats fournis par les laboratoires suivent une loi normale. Comme expliqué précédemment, avant d'effectuer un calcul du Z-score, un test de Grubbs a été réalisé afin d'identifier d'éventuelles valeurs aberrantes par rapport à une distribution normale. Aucune valeur n'a du être éliminée du jeu de donnée pour le Mn, V et Co mais une valeur extrême a été supprimée pour le Cu et l'ensemble des données pour le Zn dans le cas du laboratoire L5.

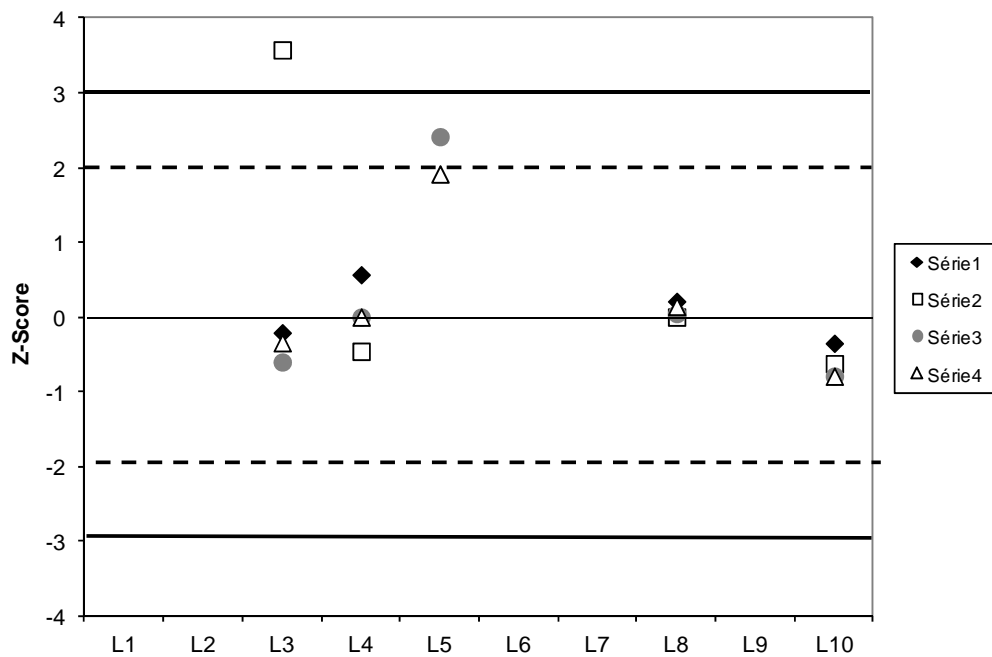
Les graphiques 10 à 14 présentent les Z-scores par élément des cinq laboratoires ayant fournis des résultats.



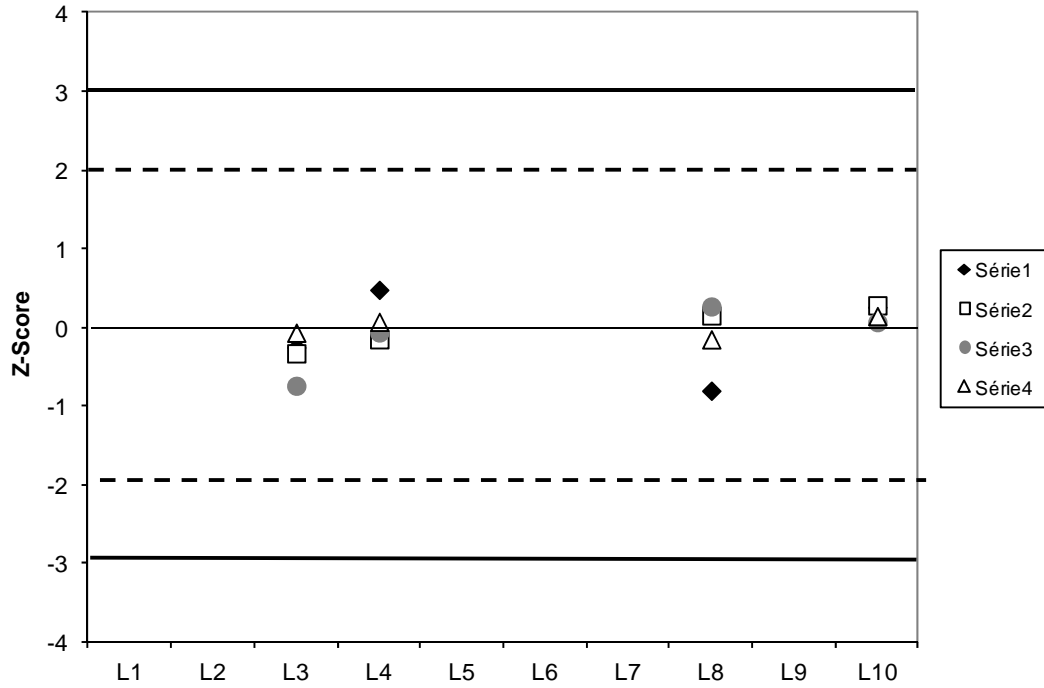
Graphique 10 : Z-scores des laboratoires – Mn



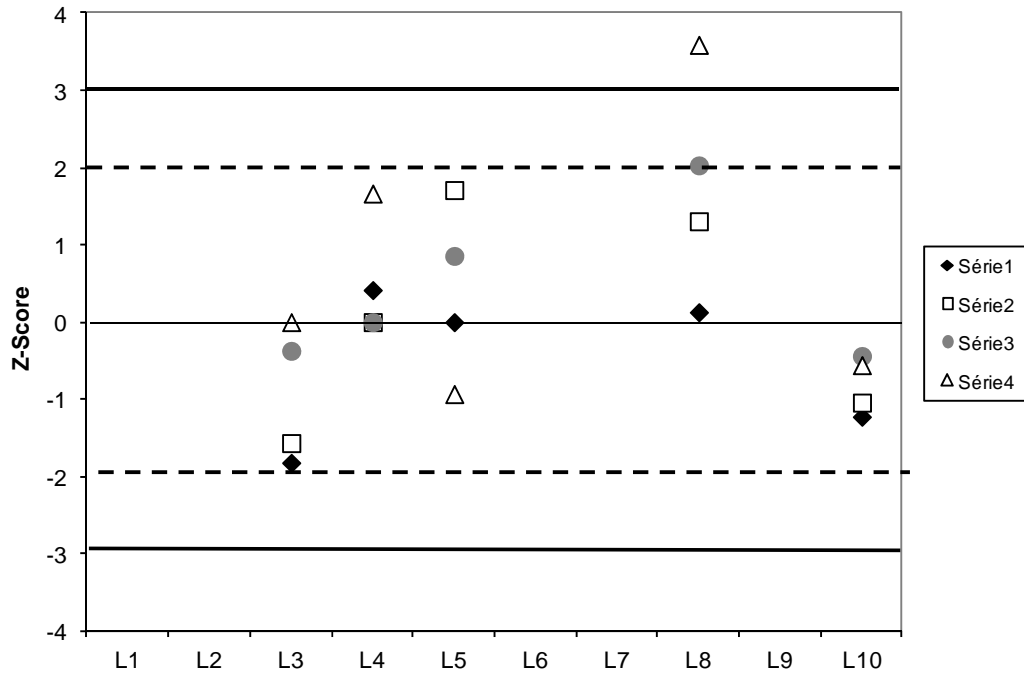
Graphique 11 : Z-scores des laboratoires – V



Graphique 12 : Z-scores des laboratoires – Cu



Graphique 13 : Z-scores des laboratoires – Zn



Graphique 14 : Z-scores des laboratoires – Co

Les 5 laboratoires présentent des Z-scores entre -3 et 3 pour le Mn et le V. On peut donc penser qu'il s'agit d'éléments ne posant pas de difficultés méthodologiques et analytiques particulières. Le laboratoire 5 semble cependant moins bien maîtriser son protocole avec un échantillon compris entre [-2,-3].

Pour le Cu, 3 laboratoires présentent des Z-scores entre -2 et 2 alors que le laboratoire L2 et L5 ont respectivement 1 et 2 valeurs en dehors de l'intervalle [-3, 3]. En dehors du laboratoire L5 dont les résultats ont été retirés du calcul à partir du test de Grubbs, les 4 autres laboratoires ont des Z-scores compris entre -2 et 2 pour le Zn.

Les 5 laboratoires obtiennent des Z-scores entre -2 et 2 pour le Co à l'exception du laboratoire L8 qui a une valeur en dehors de l'intervalle [-3, 3].

Ces résultats semblent indiquer qu'il n'y a pas de difficultés majeures à l'obtention de résultats reproductibles pour ces 5 métaux sur des filtres en quartz pour des prélèvements d'une semaine.

4.3.4 Solution étalon de minéralisation (Ech 5)

A l'absence de valeur certifiée pour ces éléments, nous avons choisi de considérer la médiane comme valeur de référence pour le calcul du biais. Les écarts relatifs entre la médiane de l'ensemble des mesures des 6 laboratoires ayant fournies des données et les valeurs de ces laboratoires $(X_{med} - X_{lab}) / X_{med}$ sont indiquées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Ecarts relatifs des valeurs des laboratoires par rapport aux valeurs de référence du LNE

Labo.	Mn (ng/mL)	dév.	V (ng/mL)	dév.	Cu (ng/mL)	dév.	Zn (ng/mL)	dév.	Co (ng/mL)	dév.
L1	5,90	0%			11,90	-1%	40,00	6%		
L3	6,64	13%	2,18	11%	12,40	3%	48,43	28%	0,14	1%
L4	6,59	12%	2,15	9%	11,99	0%	32,67	-13%	0,11	-23%
L5	5,82	-1%	1,91	-3%	11,64	-3%	35,17	-7%	1,00	620%
L7	5,61	-5%	1,86	-6%	11,06	-8%	36,10	-4%	0,50	260%
L8	6,07	3%	2,03	3%	12,20	2%	39,34	4%	0,14	-1%
L10	5,87	-1%	1,72	-13%	11,99	0%	37,71	0%	0,13	-3%
Moyenne	6,07		1,97		11,88		38,49		0,34	
Std Dev	0,40		0,18		0,43		5,05		0,36	

Les écarts par rapport à la médiane sont < 13 % relatif pour Mn, V, Cu, Zn (sauf pour le laboratoire L3 dans le cas du Zn). Ils sont plus élevés dans le cas du Co, notamment pour les laboratoires L5 et L7 dont la limite de détection était supérieure à la teneur présente dans l'échantillon.

4.3.5 Filtre MRC LNE

Nous n'avons pas de valeur de référence issue des analyses du LNE pour les 5 métaux non réglementés. De ce fait, nous avons calculé les écarts relatifs entre la moyenne des valeurs du MRC LNE obtenue par les laboratoires et les valeurs des laboratoires selon la formule $(X_{Moy} - X_{Lab}) / X_{Moy}$ reportés dans le Tableau 26.

Les écarts par rapport à la moyenne sont < 12 % relatif pour Mn, Cu, Zn et < 19 % pour Co pour l'ensemble des laboratoires. Ils sont globalement plus élevés dans le cas du V, notamment pour les laboratoires L3 et L5.

Tableau 27 : Ecart relatifs des valeurs des laboratoires par rapport à la moyenne des résultats des laboratoires.

Labo.	Mn	V	Cu	Zn	Co
L1	-1%		-2%	-4%	
L2					
L3	11%	24%	10%	8%	10%
L4	3%	15%	7%	8%	15%
L5	-7%	-57%	-6%	-11%	-19%
L6					
L7	-2%	5%	-4%	0%	-2%
L8	9%	17%	7%	11%	5%
L9					
L10	-12%	-4%	-12%	-12%	-9%
Valeur moyenne	4492	208	7463	135387	99

4.3.6 Conclusion

Ces premiers essais sur des métaux non-réglés se sont déroulés sur la base du volontariat ce qui n'a pas permis d'obtenir un nombre suffisant de donnée pour pouvoir effectué un traitement statistique robuste.

Les résultats obtenus sont cependant 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.

Il semble donc intéressant de renouveler ces tests lors de la prochaines comparaison inter-laboratoire afin de valider ces premiers résultats en se focalisant notamment sur les taux de recouvrement et les limites de détections des laboratoires selon les procédures mises en œuvre.

5 CONCLUSION

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants. Il est intéressant de constater que les 10 laboratoires détectent l'As, 9 laboratoires le Cd et Pb et six laboratoires l'élément Ni, avec 100 % de leurs résultats compris entre les valeurs de Z-scores de -2 et 2 malgré des méthodes de minéralisation employées différentes.

Les techniques de chauffage mises en œuvre dans ces laboratoires sont le bloc chauffant en milieu ouvert (reflux à 120°C) aussi bien que la minéralisation micro-ondes en milieu fermé. Les acides utilisés inclus le mélange acide nitrique/péroxyde d'hydrogène ainsi que le mélange acide nitrique/acide fluorhydrique. La seule technique d'analyse mise en œuvre cette année est la spectrométrie de masse (ICP-MS avec ou sans DRC).

Parmi les difficultés rencontrées, le laboratoire L4 obtient des Z-scores acceptables pour le Ni (intervalle [-2, 2]) pour trois échantillons mais non satisfaisants pour le quatrième (hors intervalle [-3, 3]). Des blancs de filtres et une LQm très

élevés en Ni sont à l'origine de ce problème, probablement dû à l'utilisation d'acide fluorhydrique durant la minéralisation. Les laboratoires mettant en œuvre le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ également préconisé par la norme EN14902 ne rencontrent pas en général, ce type de difficultés.

Le laboratoire L6 obtient des Z-scores acceptables pour le Ni (intervalle [-2, 2]) pour trois échantillons mais non satisfaisants pour le quatrième (légèrement en dehors de l'intervalle [-3, 3]). Des blancs de filtres et surtout une LQm très élevés en Ni sont à l'origine de ce problème. L'utilisation de réacteurs de minéralisation dédiés pour les échantillons présentant de faibles concentrations est recommandée.

Etant données les concentrations présentes dans les échantillons, 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 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 présentant des gammes de concentrations faible vis-à-vis 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.

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 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.

Une comparaison avec les résultats obtenus au cours des années précédentes est présentée dans le tableau 28. Ce tableau indique que quatre laboratoires ont participé aux sept campagnes de mesures, deux ont participé à six campagnes, une à quatre campagnes, une à cinq campagnes, deux à trois campagnes, deux à deux campagnes et sept autres y ont participé une seule fois, entre 2003 et 2013.

La moyenne des Z-scores de chaque laboratoire dont le calcul est expliqué dans le paragraphe 4.1.4.2 a été effectuée en valeur absolue afin de ne pas minimiser la dispersion des résultats pour chaque filtre (négatifs ou positifs). Les valeurs supérieures à 3 (soulignées dans le tableau 28) sont considérées ici comme étant non conformes aux critères de qualité désirés. Parmi les laboratoires ayant participé à plusieurs campagnes, on note que six laboratoires (B, C, D, E, F, H) ont obtenu des résultats satisfaisants pour les 4 éléments lors de chaque campagne. Quelques laboratoires (I, J, L) présentent certaines années, des Z-scores un peu plus élevé que 3 dus à un seul point aberrant.

Tableau 28 : Moyenne des Z scores en valeur absolue lors des exercices de comparaison effectués entre 2003 et 2013 pour l'ensemble des laboratoires

Labo	2003 (3 filtres)				2004 (3 filtres)				2005 (4 filtres)				2007 (4 filtres)				2009 (4 filtres)				2011 (4 filtres)				2013 (4 filtres)			
	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb	ZAs	ZCd	ZNi	ZPb
A	0,7	1,2	3,0	2,5	*	1,8	2,0	1,8																				
B	0,3	1,3	0,1	0,8	0,5	0,4	0,6	0,8	0,2	0,3	1,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4												
C	1,2	0,7	0,4	0,2	0,7	1,1	0,3	0,6	2,2	0,0	0,5	0,1	0,4	0,3	0,3	0,2	0,6	0,6	0,1	0,6	0,1	0,2	0,3	0,3	1,9	0,2	0,4	0,2
D	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,4	0,1	0,6	0,1	0,5	0,1	0,9	0,5	0,5	0,9	1,2	0,1	0,4	0,8	0,9	0,2	0,5	1,0	0,5	0,2	0,3	1,0	0,8
E	0,2	0,4	0,6	0,5	0,2	0,4	0,3	0,3	0,1	0,8	0,9	0,6	0,2	0,9	0,2	0,1	0,5	0,9	0,6	0,2	0,3	0,9	0,7	0,4	0,2	0,3	1,8	0,2
F	0,2	0,6	0,6	0,6	0,3	0,6	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,5	0,4
G	3,3	5,3	1,2	9,2																								
H	0,7	2,2	1,5	0,9					1,2	0,5	0,5	0,3	0,8	0,7	0,4	0,9	0,4	0,1	1,2	0,4	0,7	0,7	1,3	0,3	0,5	0,6	1,0	0,6
I					*	3,4	0,3	1,2					*	0,3	*	0,5	3,3	0,6	2,2	0,6								
J					*	*	0,9	0,1	13	0,2	284	0,6	0,1	0,4	0,4	1,0	0,4	0,7	0,3	0,6	0,2	0,3	3,2	0,7	0,2	0,2	0,3	0,8
K					*	0,9	51	1,8																				
L									0,1	0,6	3,8	1,2	1,2	0,4	0,5	0,8	1,6	0,7	1,4	0,3	0,6	1,1	0,5	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7
M									5,8	3,6	1,3	4,0																
N									*	1,2	1,1	0,4																
O																	0,6	0,6	7,2	0,6								
P																	17	0,9	0,4	0,9	0,7	0,5	10,3	0,8	0,3	0,6	1,2	0,2
Q																					0,1	0,1	0,7	0,2				
R																					1,0	0,2	3,8	0,2	0,5	0,6	2,0	0,6
S																									0,0	0,5	0,3	0,8

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

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

Pour la première fois cette année, l'ensemble des laboratoires ont fourni des mesures pour les 4 éléments réglementés avec des Z-scores moyens pour les 4 filtres testés acceptables.

Les premiers résultats obtenus sur le Mn, V, Cu, Zn et Co pour les sept laboratoires ayant fournis des résultats sont relativement satisfaisants et n'ont pas fait apparaître de difficultés significatives quant à la mise en œuvre de la norme EN14902 pour ces éléments. Des travaux complémentaires sont cependant nécessaires afin de pouvoir tirer des conclusions plus robustes vis-à-vis d'une extension de la méthode à ces métaux non réglementés en vue de prélèvements hebdomadaires.

ANNEXE 1 : Résultats bruts

Les tableaux 29 à 32 regroupent la moyenne des résultats d'analyse délivrés par les laboratoires pour chaque échantillon et chaque élément. Ils sont exprimés en ng/filtre. Les échantillons de poussières sont désignés Prél. 1, Prél. 2, Prél. 3, Prél. 4. Les échantillons de poussière ont été envoyés aux laboratoires de façon aléatoire sous la désignation anonyme XYZ (X est un chiffre désignant le groupe de prélèvement, Y est une lettre désignant la voie du préleveur, Z, le numéro de la série).

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

As (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	84	78	86	93	103	75	74	84	82	75
Prél. 2	54	42	57	54	56	45	50	48	53	54
Prél. 3	103	86	107	116	98	83	98	102	111	96
Prél. 4	68	55	73	74	48	57	60	67	63	60

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

Cd (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	53	34	35	40	39	41	33	35	35	33
Prél. 2	36	22	26	27	28	30	25	27	22	23
Prél. 3	63	43	47	54	49	46	48	52	49	48
Prél. 4	65	51	52	57	37	51	48	55	50	51

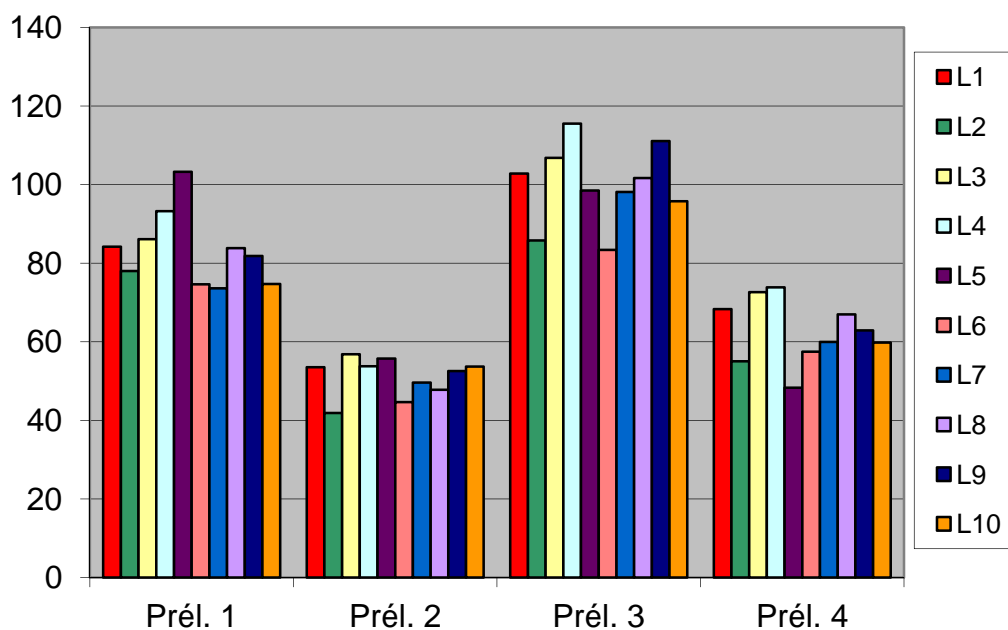
Tableau 31 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Ni (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	233	235	253	406	266	176	184	279	265	274
Prél. 2	133	105	145	141	154	57	90	180	153	173
Prél. 3	162	157	200	221	178	118	141	224	209	193
Prél. 4	166	90	185	157	98	102	77	196	164	166

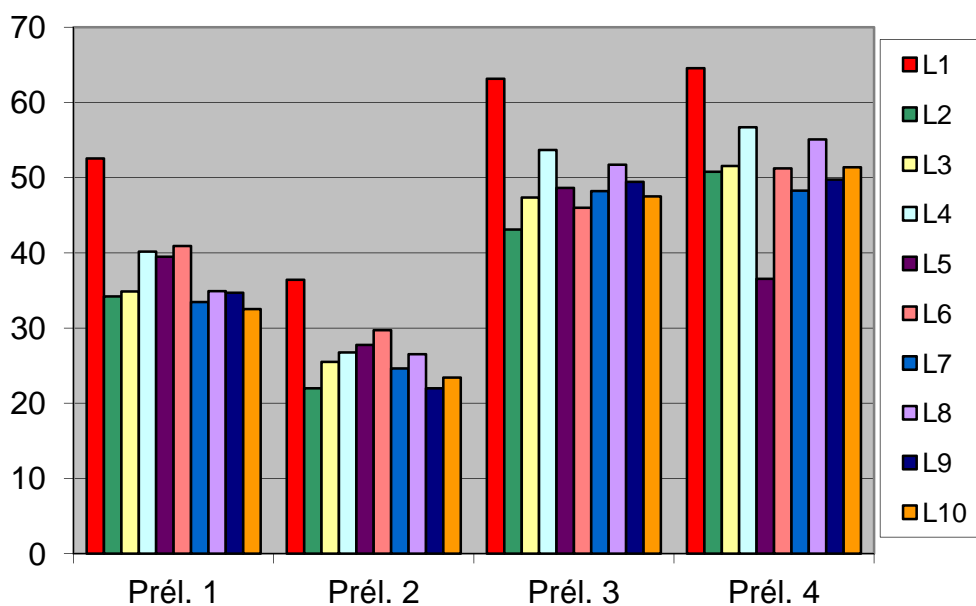
Tableau 32 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Pb (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	1057	1076	909	1117	1088	1001	983	1089	1079	1011
Prél. 2	891	995	877	830	968	887	916	1007	988	924
Prél. 3	1370	1418	1293	1522	1483	1216	1482	1609	1613	1260
Prél. 4	1203	1192	1082	1311	881	1143	1214	1417	1425	1204

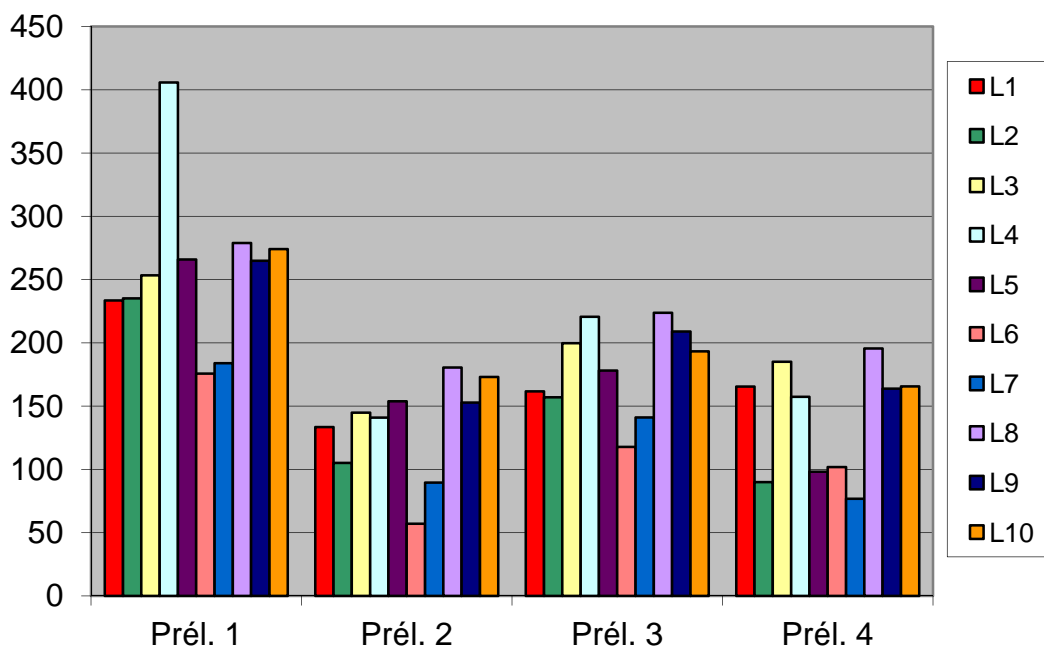
Les graphiques 15 à 18 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges lorsqu'elle a pu être quantifiée).



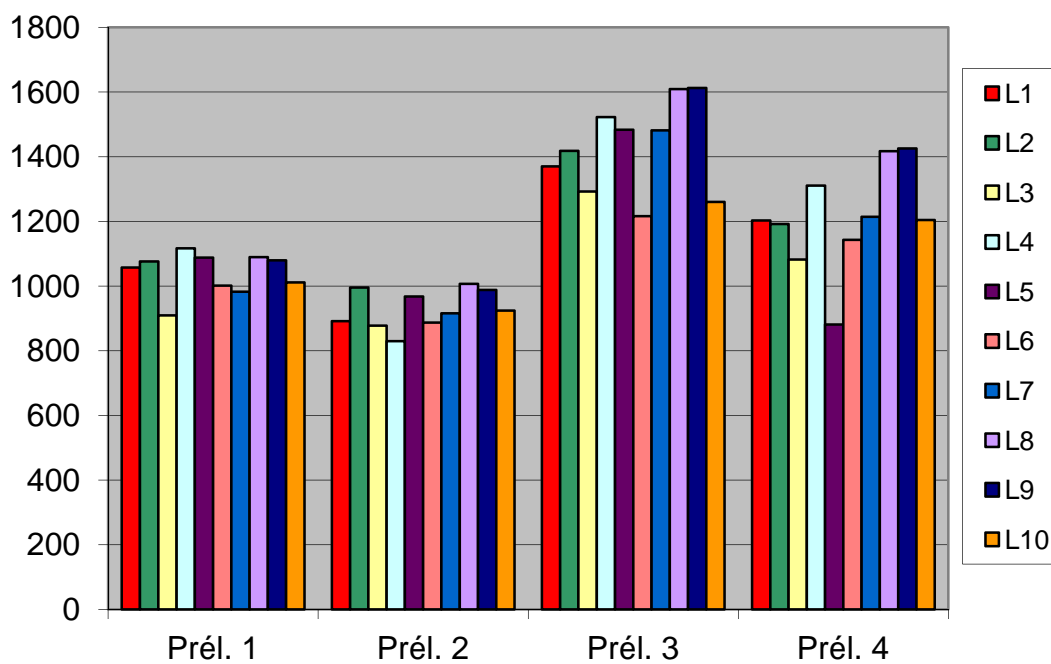
Graphique 15 : Concentrations en As sur les filtres empoussiérés



Graphique 16 : Concentrations en Cd sur les filtres empoussiérés



Graphique 17 : Concentrations en Ni sur les filtres empoussiérés



Graphique 18 : Concentrations en Pb sur les filtres empoussiérés

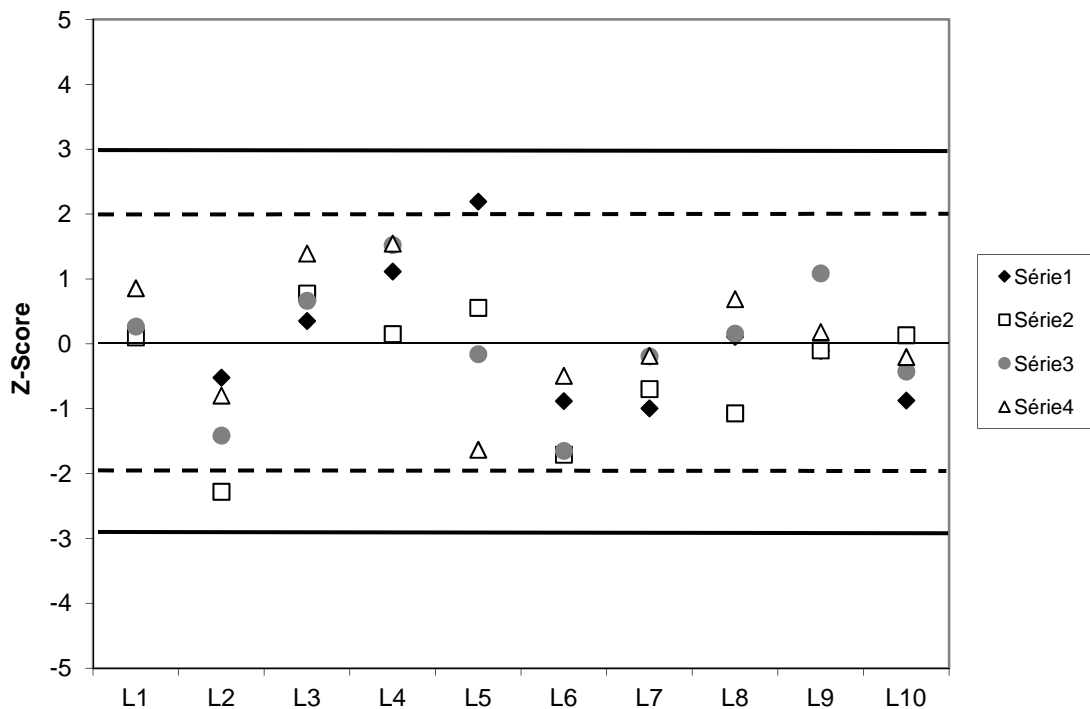
ANNEXE 2 : Z-scores calculés à partir de la moyenne des résultats des laboratoires

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

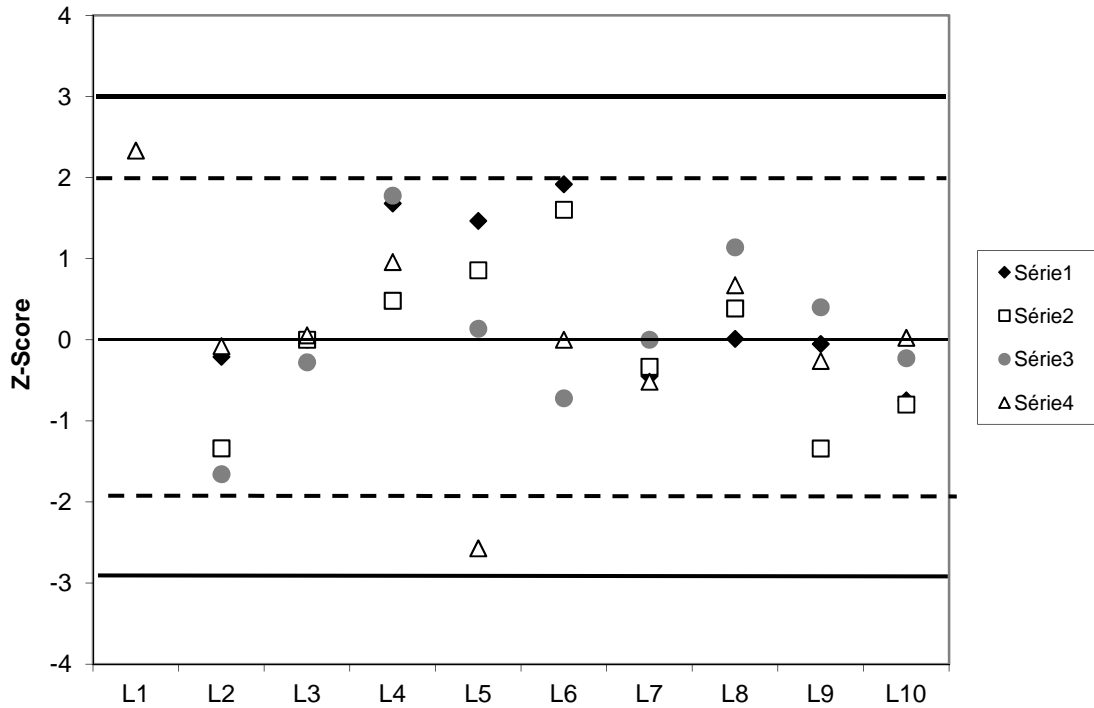
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" éventuellement le test et de le rendre moins sélectif dans le cas où la dispersion entre les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

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

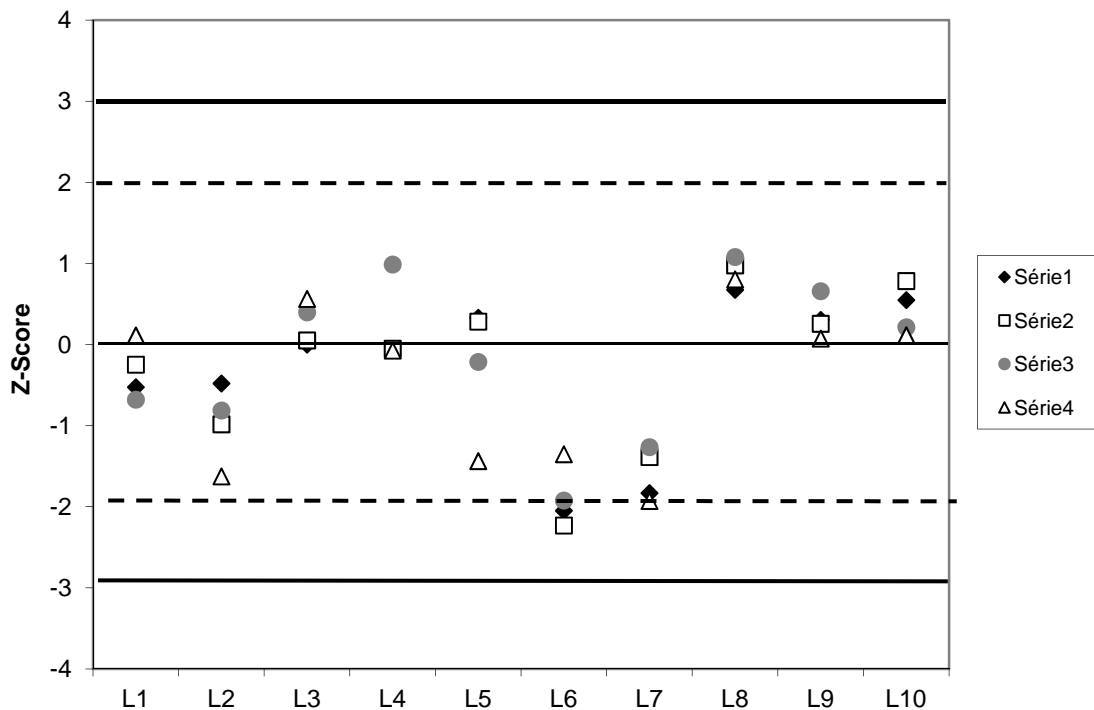
Les graphiques 32 à 35 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



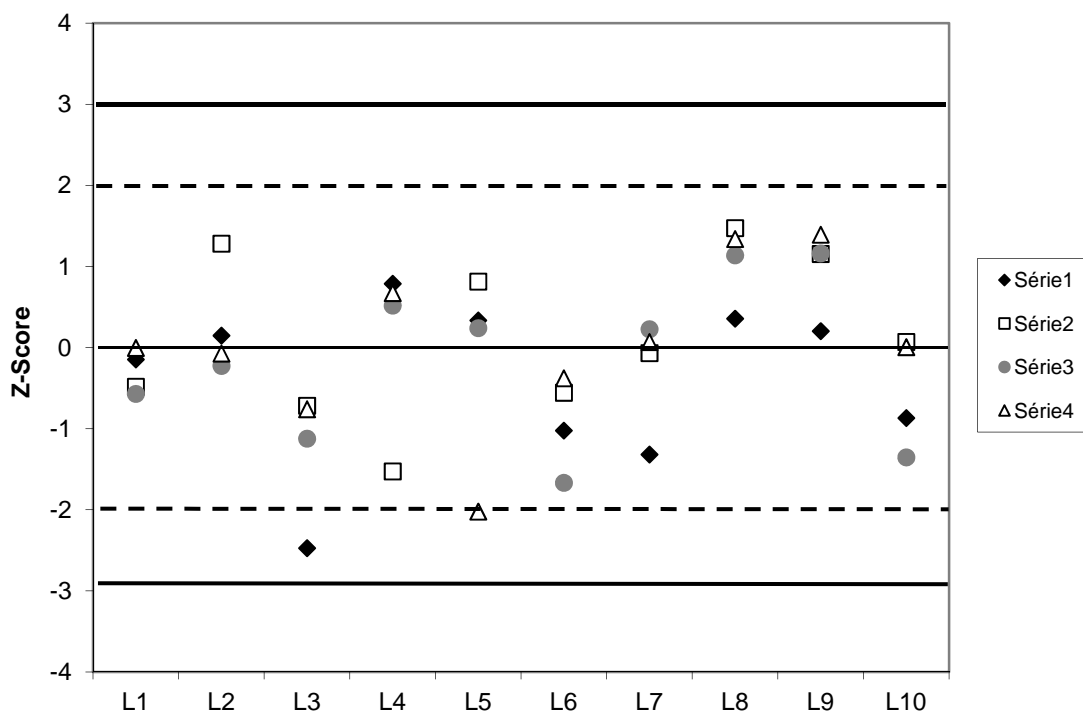
Graphique 32 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



Graphique 33 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Cd



Graphique 34 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Ni



Graphique 35 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Pb

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est globalement plus sévère que celui publié dans le corps principal de ce rapport car l'écart type entre les laboratoires est faible. Cela ne remet toutefois pas en cause les observations préalablement effectuées. Tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ pour le Pb (sauf L3 et L5 une valeur dans l'intervalle $[-3;3]$ qui est donc acceptable) et l'As (sauf L2 et L5 avec une valeur dans l'intervalle $[-3;3]$). Pour le Cd, tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ sauf les laboratoires L1 et L5 avec deux valeurs dans l'intervalle $[-3;3]$ ce qui est là aussi acceptable. Cependant, le laboratoire L1 présente aussi 3 valeurs hors de l'intervalle $[-3;3]$ pour le Cd impliquant un problème d'analyse pour cet élément. Pour le Ni, tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ sauf le laboratoire L6 avec 2 valeurs dans l'intervalle $[-2;-3]$, et le laboratoire L4 avec une valeur hors de l'intervalle $[-3;3]$ confirmant la grande difficulté rencontrée pour cet élément durant cette intercomparaison comme lors des exercices précédents.

Bien que les méthodes d'analyses (ICP-MS) et de minéralisations (four micro-onde ou digestion en milieu ouvert) mises en œuvre ne semblent pas être systématiquement en cause, il apparaît que l'utilisation du four micro-onde avec un mélange d'acide $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ sans HF et de l'ICP-MS permettent de limiter les risques. La variété des protocoles opératoires employés confirme que la composante majeure permettant d'obtenir des résultats satisfaisants à ce niveau de concentration reste, après le respect de la norme, les bonnes pratiques de laboratoire (BPL).