



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



**THEME METROLOGIE –
BENZENE/HAP/Métaux- ETUDE 4/3 - 2011
SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES
PARTICULES EN SUSPENSION**

**Novembre 2011
Programme 2011**

**Laurent ALLEMAN (EMD)
Tatiana MACE (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'Ecole 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'Energie et du Climat (Bureau de la Qualité de l'Air) du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL), 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

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

2011

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

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

Convention : 2200460208

Novembre 2011



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

**LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE
ET D'ESSAIS
DIVISION Métrologie chimique et biomédical**

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

2011

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

**Guillaume LABARRAQUE
Tatiana MACE**

Convention : 2200460202

Novembre 2011

SOMMAIRE

RESUME	11
REMERCIEMENTS	13
1. INTRODUCTION	15
2. TRANSMISSION DE CONNAISSANCES	16
3. FILTRES VIERGES	16
3.1 Contrôle des filtres	16
3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz	17
4. BILAN SUR LA MESURE DES METAUX PAR LES AASQA	18
4.1 La collecte des données	19
4.2 Les sites de mesures	20
4.3 Les méthodologies mises en œuvre	20
4.4 La stratégie de surveillance	21
4.5 Description des résultats	22
4.6 Bilan et réflexion sur l'état d'avancement	24
4.7 Conclusions	26
5. EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES	27
5.1 Principe	27
5.2 Choix du site de prélèvement	28
5.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés	28
5.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons	29
5.5 Conclusion de l'intercomparaison	30
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	33
ANNEXE 1 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE	35
ANNEXE 2 : RAPPORT SUR L'EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES POUR LA MESURE DES ELEMENTS AS, CD, NI ET PB DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES	39
1. INTRODUCTION	45
2. PREPARATION DES ECHANTILLONS	45
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules	45
2.2 Description du système de prélèvement	46
2.3 Validation de la méthode de prélèvement	47
2.4 Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison	47
2.5 Filtres pour la solution étalon de l'exercice de comparaison	49
2.6 Préparation de la solution synthétique de l'exercice de comparaison	49
3. LABORATOIRES PARTICIPANTS	49
3.1 IANESCO Chimie	50
3.2 Laboratoire d'analyse de Haute Garonne	50
3.3 Carso LSEHL	50

3.4	TERA Environnement	50
3.5	LUBW (ex UMEG)	50
3.6	Laboratoire ISSEP.....	51
3.7	Laboratoire de Rouen	51
3.8	Laboratoires des Pyrénées.....	51
3.9	MicroPolluants Technologie.....	51
3.10	Ecole des Mines de Douai.....	52
4.....	RESULTATS DE LA COMPARAISON	52
4.1	Présentation des résultats sur filtres.....	52
4.2	Présentation des résultats pour la solution étalon	61
5.....	CONCLUSION.....	66

RESUME

SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION

Laurent ALLEMAN, Tatiana MACE

laurent.alleman@mines-douai.fr ☎ 03 27 71 26 24

tatiana.mace@lne.fr ☎ 01 40 43 37 00

La grande majorité des AASQA effectuent depuis 2007 de façon continue ou ponctuelle, l'évaluation et la surveillance du Pb, As, Cd et Ni dans les particules atmosphériques PM₁₀ dans le cadre de l'application des directives européennes (2008/50/CE et 2004/107/CE).

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

Au cours de l'année 2011, 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 2011, 5785 filtres en fibre de quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 21 AASQA différentes.
- Participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » faisant suite au GT « 4^{ème} directive européenne » : nouveaux polluants » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant.
- Bilan des mesures de métaux dans les PM₁₀ issues de l'évaluation ou de la surveillance effectué par les AASQA depuis 2005. La quasi-totalité des AASQA (à l'exception d'ORA Guyane) ont entrepris une évaluation préliminaire des teneurs en métaux réglementés sur leur territoire. Ces mesures sont effectuées principalement sur sites urbains/périurbains (83), industriels (61), trafics (13) ou ruraux (10). Au total, près de 162 sites ont subi une évaluation par l'intermédiaire de mesures indicatives (14% du temps ou plus) ou fixes (50 à 100% du temps) durant la période 2005-2011. Aucun élément ne fait apparaître de dépassements de seuils en moyenne annuelle sur l'ensemble des stations mais certains échantillons présentent des valeurs en As, Cd, Ni ou Pb qui excèdent les SEI, SES ou valeurs cibles. C'est notamment le cas des mesures en proximité de sites industriels bien que d'autres typologies soient aussi affectées.
- Organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires (Annexe 1). Cette année, 10 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 SA (Thionville), Laboratoires des Pyrénées (Lagor), TERA Environnement (Crolles), ISSEP (Liège) et LUBW (ex UMEG) (Allemagne).

Les analyses préparatoires réalisées à l'Ecole des Mines de Douai sont incluses dans la présentation des résultats de cet exercice sous la forme d'un dixième laboratoire participant. Nous avons distribué à chaque laboratoire quatre filtres empoussiérés collectés pendant l'hiver 2010-2011, dont les teneurs en métaux correspondent à un site urbain de fond ainsi que 10 filtres vierges en quartz. Comme en 2009, 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.

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 29% (As), 30% (Cd), 36% (Ni) et 22% (Pb) alors que les concentrations mesurées sont bien inférieures. L'étape de minéralisation représente la plus importante source d'incertitude, allant jusqu'à 56% selon l'élément considéré.

Il faut souligner que six laboratoires ayant participé aux exercices d'intercomparaison en 2005, 2007, 2009 et 2011 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 3) et issues de minéralisation de filtres (Ech 4) sont globalement satisfaisants avec une reproductibilité inter-laboratoires de 3 % pour le Pb et entre 10 et 25% pour l'As, Cd et Ni (norme 5725-2) quelque soit l'échantillon (valeur aberrante en As dans l'Ech 3 du laboratoire L4 écartée). Les concentrations ne montrent pas de biais systématiques par rapport à la valeur de référence LNE sauf dans le cas du Ni pour l'Ech 4 (-10% en moyenne). Il ne semble donc pas que la minéralisation des filtres (Ech 4) ait provoqué un effet de matrice important lors de ces essais. Les éléments les plus problématiques induisant un écart par rapport à la valeur de référence LNE de plus de 20% pour les échantillons Ech 3 ou Ech 4 sont dans l'ordre, le Ni (6 laboratoires obtenant un écart de plus de 20%) l'As (4 laboratoires), le Cd (3 laboratoires).

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 documents nécessaires à l'élaboration du bilan des mesures de métaux dans les PM₁₀ issues de l'évaluation et de la surveillance entre 2005 et 2010.

Les 9 laboratoires d'analyse chimique ayant participé à l'intercomparaison en 2011 sont également remerciés pour leur aide technique et leur implication dans l'amélioration de la qualité des mesures de métaux dans les PM₁₀ en France.

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de polluants particuliers (2008/50/CE et 2004/107/CE, ainsi que le décret et l'arrêté du 21 octobre 2010). La quatrième directive fille de 2004 rend obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni venant s'ajouter à celle du Pb dans les particules PM₁₀ en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence NF EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente.

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

Dans ce contexte, le rôle de l'Ecole des Mines de Douai (EMD) 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, campagne d'intercomparaison) mais aussi vers de la veille technologique et de la réflexion sur la stratégie de prélèvement.

En 2011, 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 nouveaux laboratoires d'analyse.
- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP ».
- Un bilan des mesures de métaux dans les PM₁₀ issues de l'évaluation ou de la surveillance effectuées par les AASQA depuis 2005.
- L'organisation 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.

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), l'EMD a acquis une expérience pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques en suspension dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques, respectivement. A présent, une partie de notre travail consiste à transférer notre expérience vers les AASQA. Cet échange se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriers avec les AASQA,
- à travers une aide aux AASQA pour la sélection de laboratoires d'analyse. Un questionnaire et une procédure ont été rédigés à cet effet (LCSQA, annexe 2, 2006 et 2009). Un kit de test (filtres, MRC) peut également être envoyé au laboratoire désigné dont les résultats sont ensuite évalués.
- de façon plus générale, par la rédaction du guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant (LCSQA 2/2 : Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, 2007).
- par notre transfert d'expertise dans le cadre du groupe de travail sur les incertitudes (concernant les métaux) et du comité de suivi (CS Benzène, Métaux, HAP).
- enfin plus en amont, en participant aux groupes de travail européens sur la normalisation de la mesure des métaux dans l'air ambiant (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 au niveau européen 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 qui sont envoyés au laboratoire pour l'analyse des métaux. La qualité des filtres vierges est donc un facteur important de la méthode de mesure car les teneurs en métaux cibles qu'ils contiennent peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement significatif pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants en quartz peuvent parfois être du même ordre de grandeur que les teneurs prélevées dans l'air ambiant. Le rôle de l'EMD dans le choix des filtres s'articule autour de deux actions : (1) l'achat en lot, le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz ; (2) une veille des types et de la qualité des filtres disponibles sur le marché.

3.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse (vérifiée jusqu'à présent) que la qualité des filtres est relativement homogène dans un même lot de fabrication, les filtres distribués aux AASQA sont achetés par lots généralement de 2500 à 3500 filtres. Des contrôles de la

teneur en métaux (As, Cd, Ni, Pb) sont réalisés avant l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres.

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

3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

Jusqu'à présent, les filtres de 47 mm de diamètre fournis aux AASQA sont soit des filtres Whatman de type QMA, soit des filtres Pall de type Tissuquartz QAT-UP. 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). Au cours de l'année 2011, nous avons distribué 5785 filtres auprès de 21 AASQA provenant de la marque Whatman (2 lots de fabrication) et de la marque Pall (2 lots de fabrication). Les teneurs moyennes extraites de ces filtres sont rappelées, par numéro de lot dans les tableaux ci-après.

Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot K11596785

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

Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 397837

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	2,8	<LDtechn	37,2	8,3
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	7,0	0,2	49,3	37,1

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 56077

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

Tableau 4 : 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

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

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

Ces teneurs sont très inférieures (d'un facteur 100 à 1000) au Seuil d'Évaluation Inférieur ou aux valeurs moyennes urbaines françaises pour des prélèvements hebdomadaires (voir tableau 5).

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

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

4. BILAN SUR LA MESURE DES METAUX PAR LES AASQA

Dans le contexte de la mise en application de la 4^{ème} directive fille européenne 2004/107/CE, les états membres sont tenus de mettre en place une surveillance de l'As, Cd, Ni venant s'ajouter au Pb réglementé par la directive 2008/50/CE. Il était prévu notamment d'informer la commission des stratégies et méthodes mises en œuvre pour l'évaluation préliminaire de la qualité de l'air au 15 février 2007 au plus tard et de fournir un premier bilan le 30 septembre de l'année civile suivante.

En France, les AASQA chargées de cette surveillance au niveau régional ont entrepris, pour certaines dès 1999, les premières évaluations de la qualité de l'air pour ces 4 éléments (parfois aussi pour d'autres métaux non réglementés dans l'air ambiant). A présent, la majeure partie du territoire français procède à des mesures permettant une évaluation de la qualité de l'air pour ces « nouveaux polluants ».

Les données dont nous allons discuter ont été obtenues pour des prélèvements en stations fixes (échantillonnage en continu) ou lors de campagnes plus courtes selon des stratégies variables répondant parfois à des problématiques locales ou régionales spécifiques.

Bien qu'il soit assez difficile de synthétiser ces informations hétéroclites ou même hasardeux de vouloir en tirer des conclusions définitives, ce bilan va nous permettre :

- de faire un inventaire national des mesures de As, Cd, Ni et Pb effectuées depuis 2005, date du précédent bilan.
- de mieux appréhender l'état d'avancement de l'évaluation préliminaire requise par la directive européenne pour l'ensemble des AASQA.
- d'évaluer les gammes de concentrations moyennes, d'identifier les zones de dépassement éventuel de seuils et donc, les sources liées à ces dépassements.

- d'apporter des éléments de réflexion pour la stratégie de prélèvement à adopter pour la suite au niveau national afin de répondre au mieux aux directives européennes.

Les résultats obtenus durant la période 2005-2011 en France sont exprimés en ng/m^3 d'air filtré et comparés aux valeurs limites/cibles notifiées dans les 1^{ère} et 4^{ème} directives filles européennes ainsi qu'aux seuils d'évaluation inférieurs et supérieurs au delà desquels (Tableau 6), une surveillance par des mesures fixes ou indicatives est exigée.

Tableau 6 : Valeurs cibles et seuils d'évaluation minimum et maximum en ng/m^3 et en pourcentage de la valeur cible pour les 4 éléments. Valeurs moyennes et écart type mesurés sur la période 2005-2011 sur l'ensemble du territoire national

	As	Cd	Ni	Pb
Valeurs cibles	6	5	20	500
UAT (Seuil sup.)	3,6 (60%)	3 (60%)	14 (70%)	350 (70%)
LAT (Seuil inf.)	2,4 (40%)	2 (40%)	10 (50%)	250 (50%)
Moyenne \pm Ecartype	0,9 \pm 2,8	0,3 \pm 1,3	3,5 \pm 11,4	22 \pm 73

4.1 La collecte des données

Cette étude s'appuie (1) sur les informations directement transmises par les AASQA (Toutes ont répondu aux demandes d'information envoyées par le LCSQA-EMD sous la forme d'un fichier Excel à remplir), (2) sur une lecture des Programmes de Surveillance de la Qualité de l'Air (PSQA) et (3) sur des données issues des rapports d'activité mis en ligne sur les sites Internet des AASQA.

Ce travail intègre aussi bien des mesures en continue (stations fixes) que des résultats de campagnes courtes, en sites urbains, périurbains, trafics, ruraux ou industriels. Ces données ont été obtenues pour des prélèvements (Partisol ou DA80) avec des pas de temps journaliers, hebdomadaires ou mensuels sur des filtres en Téflon ou en quartz et analysées par différents laboratoires utilisant des méthodes analytiques normalisées ou non.

Malgré les efforts des AASQA et du LCSQA-EMD, l'inventaire est sans doute incomplet. Toutefois, l'objectif n'est pas de réaliser une base de données exhaustive (ce qui est le but de la BDQA pour les stations fixes) mais plutôt d'obtenir une vision d'ensemble représentative de la situation sur le terrain à un instant donné (mi-2011). D'autre part, certaines AASQA n'ont entrepris leurs premières campagnes de mesures des métaux que depuis peu (2007, 2008 voire 2009) et n'ont donc logiquement pas ou très peu de données disponibles notamment pour l'As, Cd et Ni. Ce retard est en partie lié à la mise en œuvre de la directive européenne et sa traduction relativement récente (2005) dans les textes français. Il est également dû aux difficultés techniques (disponibilité de préleveurs adaptés, présence de laboratoires d'analyse compétant à proximité) rencontrées par certaines AASQA (notamment situées dans les DROM).

4.2 Les sites de mesures

Durant la période 2005-2011, 53 stations fixes inégalement réparties sur le territoire national (allant de 0 à 9 stations fixes implantées par AASQA) et 116 sites pour des campagnes de mesures indicatives (allant de 0 à 13 stations par AASQA) mesurant le Pb seul ou les 4 éléments réglementés ont été mises en œuvre. D'autres éléments (Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Tl, V, Sb, Se, Sn, U, Zn) ont également fait l'objet de mesures sur certains sites, notamment industriels. Les stations de mesure répertoriées comprennent, 83 sites urbains et périurbains, 61 sites industriels, 13 sites trafics, 10 sites ruraux et 2 sites dit d'observation.

Certaines AASQA ont plutôt privilégié une surveillance en agglomération (urbain, périurbain, trafic) alors que d'autres se sont focalisées sur les sites industriels. Le tableau 7 reprend les informations transmises par chaque AASQA : le nombre de stations, avec les périodes de prélèvement, la typologie des sites associées et les métaux analysés.

Tableau 7 : Types/nombres de sites et périodes des mesures de métaux par AASQA

AASQA	Nbre de station	Type de station	Indicatif	Fixe	Elements analysés
AIRAQ	6 (2008-2010)	5ind + 1urb	6		4 métaux
ATMO AUVERGNE	7 (2008-2011)	4urb + 2ind + 1traf	6	1	4 métaux + Cr, Mn, Fe, Tl
AIRCOM	3 (2006-2010)	2urb + 1rur	4		4 métaux
AIR NORMAND	11 (2005-2010)	4urb + 5ind + 2rur	4	7	4 métaux + Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn
ATMOSF'Air BOURGOGNE	6 (2006-2010)	2peri + 4urb	6		4 métaux + Cr, Cu, Al
LIGAIR	7 (2002-2011)	4urb + 2traf + 1rur	7		4 métaux
QUALITAIR CORSE	2 (2009)	2peri	2		4 métaux
GWADAIR	2 (2011)	1urb + 1ind	2		4 métaux
AIRPARIF	6 (2001-2010)	3urb + 2traf + 1obs + 3ind	3	6	4 métaux + Cr, Cu, Mn, Zn, Hg
AIR LANGUEDOCROUSSILLON	18 (2001-2010)	7ind + 4traf + 6urb + 1peri	13	5	4 métaux + Co, Cu, Cr, Se, Sn, Tl, Zn, Mn, U
AIRLOR	12 (2001-2010)	6ind + 4urb + 1rur + 1peri	6	6	4 métaux + Cu, Hg
ATMO NPDC	13 (2007-2010)	6ind + 5urb + 1rur + 1obs	11	2	4 métaux + Zn
AIR PAYSDELOIRE	11 (2002-2010)	8urb + 3ind	4	7	4 métaux + Co
ATMO PICARDIE	5 (2005-2010)	2ind + 1traf + 2urb	2	3	Pb + Cd, Ni, As
ATMO POITOUCHARENTES	1 (2010)	1traf	1		
ATMO RHONEALPES	5 (2007-2010)	3urb + 1ind + 1rur		5	4 métaux + Cr, Cu, Zn, V, Mn, Hg, Tl, Ba, Sb, Co
AIRAPS	6 (2008-2010)	4urb + 2ind	6		4 métaux + Cr, Mn, Zn
ATMO CHAMPAGNE-ARDENNES	7 (2003-2010)	4peri + 1urb + 2rur	5	2	4 métaux
MADININAIR	2 (2008-2010)	1urb + 1ind	2		4 métaux
ASPA	5 (2009-2010)	5ind	5		4 métaux + Cr, Cu, Zn
ATMO FRANCHE-COMTE	4 (2004-2009)	2traf + 2urb	4		4 métaux + Cr, Cu, Zn
LIMAIR	3 (2008-2010)	1peri + 2urb	3		4 métaux
ORAMIP	10 (2003-2010)	9ind + 1urb	1	9	4 métaux + Co, Cr, Cu, Mn, V, Sb, Tl + Zn
AIR BREIZH	4 (2008-2010)	3urb + 1rur	4		4 métaux
AIRFOBEP	4 (2009-2010)	3urb + 1ind + 1rur	4		4 métaux + Co, Cr, Cu, Mn, V, Sb, Tl
ORA GUYANE	0	-	-	-	-
ATMO PACA	5 (2005-2011)	5urb	5		4 métaux + Cr, Mn, Ba

4.3 Les méthodologies mises en œuvre

Les différentes techniques de prélèvement et d'analyse utilisées par les ASSQA et leurs laboratoires d'analyse sont pour la plupart basées sur les méthodologies qui avaient été développées et conseillées par le LCSQA au cours des dernières années. Elles font dans leur grande majorité appel à un prélèvement de particules **PM₁₀ sur filtres en téflon ou en quartz** pour une durée de prélèvement de 1 ou 7 jours, parfois plus (jusqu'à 1 mois), généralement à l'aide de **préleveurs bas-débit** (Partisol 2025, Partisol 2000, Partisol 2300 : 1 m³/h) ou plus rarement haut-débit (Digitel DA 80 : 30

m³/h). Ainsi, seules 4 AASQA ont effectué des prélèvements journaliers, une des prélèvements mensuels et une autre, le regroupement de 4 filtres hebdomadaires pour une mesure mensuelle.

Les filtres sont récoltés, stockés puis envoyés dans un laboratoire d'analyse utilisant le plus souvent, une procédure de minéralisation et d'analyse préconisés par **la norme EN 14902** ou démontrée équivalente, comme le stipule la directive européenne.

Certains problèmes apparaissent cependant au travers des informations récoltées :

- L'utilisation (rare) de préleveurs non équivalents selon la norme EN12341 (minipartisol, MCZ),
- La mise en œuvre de filtres en quartz pour des prélèvements (1) journaliers, induisant des risques de blancs élevés notamment en Ni, (2) mensuels, potentiellement problématiques lors du calcul d'incertitude de la moyenne annuelle (le LCSQA a toutefois mis en évidence une bonne corrélation entre des prélèvements mensuels et le cumul de 4 filtres hebdomadaires).
- La mesure des concentrations en métaux non réglementés selon la Norme EN 14902 qui n'a pas été développée dans ce but ni démontrée opérationnelle pour ces éléments. Inversement, certains éléments réglementés sont parfois absents.
- La méthode de gestion des blancs de laboratoire et de terrain ou les limites de quantifications et les incertitudes de mesures qui ne sont pas systématiquement indiquée dans les fichiers de résultats et les rapports.

4.4 La stratégie de surveillance

La stratégie développée repose notamment sur des contraintes techniques (nombre de préleveurs disponibles et de moyens mobiles, éloignement des sites de mesures), humaines (mesures non automatisées) et financières (coût des préleveurs et des analyses non négligeable). Elle est également gérée selon des problématiques régionales (présences ou non de sources industrielles, faible densité de population, respect d'arrêtés préfectoraux...) et historiques (stations trafics pour la mesure du Pb automobile par exemple).

Les informations collectées suggèrent que la plupart des AASQA, dans un souci d'optimisation de leur parc de préleveurs, privilégient des campagnes de mesures ponctuelles (69% des évaluations) principalement en milieux urbains (49% des sites) ou industriels (36%). Cependant, les périodes de prélèvement lors de ces campagnes sont très variables, allant de quelques jours à presque une année complète.

Certains sites ont été surveillé à plusieurs reprises, à différentes périodes de l'année ou au cours de plusieurs années, alors que d'autres n'ont bénéficié que d'une seule visite (sites de présentant aucun dépassement de SEI notamment).

Concernant les prélèvements en stations fixes, la surveillance de sites industriels est également importante mais moins marquée que pour les campagnes. Il existe une grande disparité entre les AASQA sur le nombre de stations fixes mises en place (de 0 à 9 stations permanentes). Les principales AASQA privilégiant ce type de surveillance sont ORAMIP, Air Normand, Air Pays de Loire, AIRPARIF et Atmo Rhône-Alpes. Les périodes de prélèvement sont là aussi variables entre 50 et 100% du temps, avec une durée journalière, hebdomadaire, voire mensuelle.

Il faut rappeler ici que la directive préconise **une période minimale de 14%** également répartie sur l'année (8 fois 1 semaine par exemple) pour qu'elle soit prise

en compte **en tant que mesure indicative (applicable pour des zones où les valeurs sont < SES)**.

Des prélèvements d'une **durée supérieure à 50%** seront considérés comme des **mesures fixes**. Par conséquent, des périodes de prélèvement comprises entre 14% et 50% de l'année seront également considérées comme une mesure indicative.

Certaines contradictions par rapport aux préconisations de la directive peuvent apparaître au travers des informations récoltées :

- Le déploiement de trop de stations fixes au détriment de campagnes mobiles courtes ralentit l'acquisition d'informations en vue de l'évaluation préliminaire de certaines zones, notamment industrielles. Des choix stratégiques (forte densité de population à surveiller) ou des contraintes régionales (arrêtés préfectoraux, demande spécifique de la DREAL ou de partenaires industriels) peuvent en être à l'origine

- La mise en œuvre de campagnes de mesures trop courtes pour de la mesure indicative (<14%), ou inégalement réparties sur l'année, nécessaire pour atteindre une moyenne annuelle avec une incertitude raisonnable, peut conduire à n'utiliser ces données que comme estimation objective tout au plus.

- Le choix de sites (ruraux, urbains ou trafics) présentant peu de risque en termes de dépassements des 4 métaux réglementés au détriment de sites industriels,

- L'absence de mesures sur certaines zones et la focalisation sur d'autres (plus densément peuplées) créant un déséquilibre d'information spatiale et temporelle, et donc, le risque d'omettre certains territoires présentant des dépassements potentiels qui ne pourraient être identifiés par simple estimation objective.

4.5 Description des résultats

Les résultats moyens sur l'ensemble de la période 2005-2011 ne font pas apparaître de dépassements de Seuil d'Evaluation Inférieur (SEI), de Seuil d'Evaluation Supérieur (SES) ou de valeurs cibles (As, Cd, Ni) ou limites (Pb) quels que soient les éléments (Tableau 8). Cependant, les valeurs maximales (entre parenthèses) présentent presque toutes des dépassements de SEI quelle que soit la typologie. On note toutefois de **plus forts et plus nombreux dépassements pour les sites industriels, urbains ou périurbains** que pour les sites trafics et ruraux. Ce constat est évidemment à pondérer au regard de la quantité limitée de données pour certaines AASQA. De plus, les durées de prélèvement et les méthodes utilisées ne permettent pas toujours d'établir des moyennes annuelles selon les critères de la directive.

Tableau 8 : Concentrations moyennes (valeur max.) en As, Cd, Ni et Pb en fonction des typologies de site pour la période 2005-2011

	As	Cd	Ni	Pb
Valeurs cibles	6	5	20	500
site industriel	0,8 (33)	0,5 (117)	5,6 (613)	48,4 (2020)
site urbain	1,2 (63)	0,3 (23)	2,8 (504)	9,2 (335)
site periurbain	0,8 (11)	0,3 (6)	2,4 (94)	10 (445)
site trafic	0,7 (5)	0,3 (3)	1,6 (10)	13,9 (110)
site rural	0,3 (2)	0,1 (1)	1,9 (66)	3,8 (44)

Le tableau 9 affiche les gammes de concentrations moyennes en ng/m³ obtenues pour chaque AASQA (toute typologie confondue) permettant notamment de mettre en exergue les risques potentiels de dépassement des seuils.

Tableau 9 : Gammes des concentrations moyennes en As, Cd, Ni et Pb dans les différentes AASQA pour la période 2005 - 2011

AASQA	Gamme de concentrations moyennes (ng/m ³)			
	As	Cd	Ni	Pb
AIRAQ	0,2-0,9	0,05-0,5	1,0-3,1	4,1-46,0
ATMO AUVERGNE	0,2-0,5	0,1-0,2	0,7- 28,5	2,7-5,0
AIR COM	0,2-0,4	0,1-0,5	1,6-7,3	1,7-11,2
AIR NORMAND	0,3-0,6	0,1-0,4	1,7-7,5	3,8-10,3
ATMOSF'Air BOURGOGNE	0,4-0,9	0,1-0,3	1,1-5,4	6,4-12,5
LIG'AIR	0,3-0,6	0,2	1,1-2,4	3,2-11,8
QUALITAIR CORSE	0,4	0,5	3,9-9,2	3,2-4,4
GWADAIR	0,3-0,4	<0,15	1,4-5,6	1,8-1,9
AIR PARIF	0,2-1,4	0,2-1,0	1,9-4,4	10,3-50,0
AIR LANGUEDOCROUSSILLON	0,4- 3,5	0,2-0,5	0,9-6,8	3,1-25,0
AIR LOR	0,4-1,2	0,2-0,9	1,1-5,2	7,8-133
ATMO NPDC	0,5- 3,1	0,1-0,6	2,3- 15,3	4,7-21,9
AIR PAYSDELOIRE	0,2-0,4	0,1-0,2	1,2-3,7	2,8-9,2
ATMO PICARDIE	0,2-1,5	0,1-0,4	0,9-3,6	6,1-18,0
ATMO POITOUCHARENTES	0,6	0,2	2	5,7
ATMO RHONEALPES	0,2- 3,5	0,1-0,3	1,8-3,5	3,3-10,9
AIR APS	0,2-0,8	0,1-1,7	0,8- 17,0	3,3-41,4
ATMO CHAMPAGNE-ARDENNES	0,2-1,8	0,1-0,4	1,2-1,9	3,9-21,0
MADININAIR	0,2-0,3	0,2	2,0-2,4	1,5-2,1
ASPA	0,4-0,8	0,1-0,3	1,1-3,1	5,9-13,4
ATMO FRANCHE-COMTE	0,1-0,4	0,1-0,2	0,6-2,1	2,2-8,5
LIMAIR	0,3-0,7	0,2-1,0	0,8-5,3	2,5-5,4
ORAMIP	0,4-1,4	0,1- 9,1	1,5-2,2	5,3- 340
AIR BREIZH	0,4-0,7	0,1-0,3	1,5-3,5	1,5-7,6
AIRFOBEP	0,4-0,6	0,2	2,3-4,1	5,9-6,7
ORA GUYANE	-	-	-	-
ATMO PACA	0,1-0,5	0,1-0,4	1,1-4,4	3,7-10,9

Les valeurs en gras représentent un dépassement de seuil d'évaluation inférieur (SEI)

- Dans et hors des agglomérations :

Les zones (sites urbains, périurbains, trafics, ruraux) qui ne sont pas directement influencées par des émissions industrielles **ne présentent pas de valeurs au dessus de la SEI** sauf pour Atmo Rhône-Alpes et Air Pays de Savoie. La moyenne des données collectées sur ces sites, exempts a priori de toute influence industrielle, pour des stations fixes ou lors de campagnes a été calculée pour l'ensemble des AASQA. Ces teneurs qui s'apparentent à un « **bruit de fond** » au niveau du territoire national sont de **1.0 ng/m³ pour As, 0.2 ng/m³ pour Cd, 2.6 ng/m³ pour Ni et 9.0 ng/m³ pour Pb.**

A noter que les concentrations obtenues sont dans l'ensemble extrêmement faibles (un facteur 5 à 10 fois inférieur à la SEI ; voir tableau 5) nécessitant expertise et maîtrise des problèmes de contaminations par les laboratoires d'analyse. La norme

EN 14902 stipule que **les limites de détection** pour ces éléments doivent être **inférieures à 10% de la valeur cible** mais des **recommandations issues du GT « nouveaux polluant »** exigent de la part des laboratoires, des limites de quantification beaucoup plus faibles (se référer au guide technique des métaux).

Certaines AASQA, en réponse à la diminution spectaculaire des concentrations en Pb depuis les années 1990 (interdiction du Plomb tétra éthyle dans les essences au 1^{er} janvier 2000) ont progressivement arrêté les mesures sur de nombreux sites trafics. En effet, ces stations n'apportaient plus de renseignements pertinents en termes de qualité de l'air. Quelques sites trafics (10% de l'ensemble des stations répertoriées) ont cependant été conservé avec le début de la surveillance de l'As, Cd et Ni, bien qu'ils ne représentent pas d'intérêt majeur en termes de surveillance pour ces polluants.

- Sites industriels :

Les stations associées à des sources ponctuelles (**sites de proximité industriels notamment métallurgiques, de traitement des déchets ou producteurs d'énergie**) présentent parfois des valeurs importantes pouvant entraîner des **dépassements de seuils**.

Ces dépassements semblent donc dans l'ensemble peu liés à la géographie des régions ou à des paramètres météorologiques mais plutôt aux types de stations et à la présence de « points chauds ».

Les 6 AASQA ayant mesurées des valeurs moyennes sur certains sites supérieures à la SEI pour au moins 1 des 4 métaux réglementés sont Atmo Auvergne (Ni), Air Languedoc-Roussillon (As), Atmo Nord Pas de Calais (As, Ni), Atmo Rhône-Alpes (As), Air Pays de Savoie (Ni) et ORAMIP (Cd, Pb). Il s'agit pour une très grande majorité de dépassements liés à des sites industriels présents dans ces régions.

Le Ni et l'As sont les éléments pour lesquels on observe le plus de dépassements bien que le Cd ou Pb soient également concernés suivant le type de source d'émission.

Les **principaux émetteurs industriels** à l'origine de dépassements sont associés à **la sidérurgie, la fonderie, la métallurgie des métaux non ferreux, l'industrie automobile, le ferroviaire, la fabrication d'émail, la tréfilerie et la pétrochimie**.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les inventaires d'émission de l'IREP et du CITEPA qui font ressortir les activités industrielles suivantes comme gros émetteurs des 4 métaux réglementés: sidérurgie, métallurgie, chimie et pétrochimie, énergie, traitement des déchets et industrie minérale.

4.6 Bilan et réflexion sur l'état d'avancement

Un bilan similaire effectué en 2006 lors de la publication des PSQA précédents avait déjà montré de grandes inégalités selon les régions en termes :

- de nombre de stations fixes (de 0 à 6) et de campagnes de prélèvement (de 0 à 39) selon les AASQA mises en œuvre durant la période 1999-2005,
- de stratégies adoptées par chaque AASQA variables quant au choix des sites surveillés, de la fréquence et de la durée des mesures,

A l'époque, les 47 stations fixes et 189 campagnes de prélèvements mises en œuvre n'avaient donné lieu qu'à un nombre limité de dépassements (SEI, SES ou valeur cibles), tous observés à proximité de sites industriels. Ce travail d'évaluation

préliminaire devait être finalisé par la plupart des AASQA, notamment pour les 3 nouveaux métaux (As, Cd, Ni) et pour les sites sous influence industrielle. Les niveaux moyens de concentrations mesurés à cette époque sur le territoire étaient largement inférieurs au seuil d'évaluation inférieur (SEI) au dessous duquel, aucune mesure n'est requise au niveau européen (modélisation et estimation objective suffisantes).

Ce nouveau bilan pour la période 2005-2011 fournit la vision d'un avancement plus important de l'évaluation préliminaire avec une accélération des mesures des concentrations en métaux dans les PM₁₀. En effet, **nous sommes passés de 51 sites de surveillance en 2007 à 62 en 2008, 77 en 2009 et 78 en 2010** (bilan encore incomplet pour l'année 2011).

Il apparaît que certaines AASQA n'ont pas encore complété leur évaluation préliminaire sur une période de 5 ans pour les 4 métaux et pour chacune des zones de leur territoire, selon les préconisations de la directive.

En effet, il est stipulé dans la 4^{ème} directive que : « Un seuil d'évaluation est considéré comme dépassé s'il a été franchi pendant au moins trois années de calendrier au cours des 5 années précédentes de mesure ». Toutefois, « il est possible de combiner des campagnes de mesures de courte durée, se focalisant sur les zones et périodes susceptibles de correspondre aux périodes de pollutions maximales, avec des inventaires d'émissions et par la modélisation afin de déterminer les dépassements de seuils ».

Quelques AASQA sont bien avancées dans leur évaluation préliminaire pour les 4 métaux réglementés (Airparif et Atmo PACA, Atmo Rhône-Alpes, ORAMIP, AirLor, Air Languedoc-Roussillon, ATMO Nord Pas de Calais,...) et de nouvelles stratégies de surveillance définie au niveau national devraient permettre de rationaliser l'activité des AASQA vis à vis de ces polluants.

Seule 1 AASQA (ORA Guyane) n'a **pas encore collecté d'informations**, lors de campagnes courtes ou dans le cadre d'un suivi sur des stations fixes de prélèvements contre 4 AASQA en 2006. Située hors métropole, cela rend les prélèvements et les analyses plus problématiques. Une stratégie spécifique avec un éventuel rapprochement vers d'autres AASQA pourrait sans doute être envisagée.

Sauf exception, **la surveillance en milieu urbain et rural ne devrait pas présenter de difficultés** particulières au vue des niveaux très faibles de concentrations observées jusqu'à présent. Par contre, le suivi des sources ponctuelles (industrielles) pourrait nécessiter un investissement matériel, humain et financier afin de finaliser l'évaluation préliminaire, notamment pour les AASQA faiblement équipées et possédant plusieurs sites industriels identifiés en tant qu'émetteurs de métaux.

Ce travail de compilation suggère que les risques de **dépassement de seuil ou de valeurs cibles** sont principalement limités **aux abords de sites industriels**. Ils ne devraient bénéficier d'une surveillance pour les 4 métaux réglementés qu'à l'endroit où des populations sont exposées. Ce sont sur ces zones que la directive européenne contraint les pays membres à **effectuer des mesures en continues ou indicatives**. La principale difficulté consiste donc à identifier ces émetteurs industriels qui peuvent être référencés ou non (IREP, DREAL, ...), localisés dans une large zone industrielle ou bien isolés voire situés en milieu urbain ou rural.

Dans le cas de zones présentant à l'issue de l'évaluation préliminaire, des valeurs sous le seuil d'évaluation inférieure (SEI), une estimation objective ou une modélisation pourra être utilisée comme moyen de surveillance.

Aucune modélisation spécifique aux métaux dans les PM₁₀ n'étant encore validée, **l'estimation objective pourrait représenter, de fait, la principale méthode de surveillance sur l'ensemble du territoire.**

Les **méthodes d'estimations objectives** consistent à **étendre géographiquement** les résultats d'une station de mesure particulière à l'ensemble d'une zone considérée homogène ou similaire en termes d'émission. **L'extension peut également être temporelle** dans le cas où les mesures effectuées à une époque donnée sont considérées stables dans le temps, c'est à dire si il n'y a pas eu d'évolution notable au niveau des émissions (installation ou agrandissement d'une usine, changements dans le procédé industriel ...).

Ces notions sont donc **basées sur une bonne connaissance et un suivi annuel de l'inventaire des émissions de métaux** pour les zones concernées, provenant généralement d'**informations du CITEPA ou de la DREAL.**

On peut considérer que des mesures indicatives à l'aide de moyens mobiles pourraient compléter efficacement ces méthodes estimatives.

4.7 Conclusions

Cet inventaire national des mesures des 4 éléments réglementés effectuées entre 2005 et 2011 avait notamment pour objectif d'estimer l'état d'avancement des AASQA concernant l'évaluation préliminaire et d'apporter des éléments de réflexion pour la stratégie de prélèvement à adopter dans le futur, en réponse à la 4^{ème} directive européenne.

Ce bilan a fait apparaître que :

- Les 53 stations fixes et les 116 campagnes de prélèvements mises en œuvre durant la période 2005-2011 n'ont donné lieu qu'à un nombre limité de valeurs excédant les SEI, SES ou valeur cibles, entraînant au niveau de la moyenne annuelle, assez peu de dépassements de SEI (6 AASQA concernées). Toutefois, pour parler de dépassement d'un point de vue réglementaire, il faudrait que la SEI soit franchie 3 années parmi les 5 années d'évaluation préliminaire.
- Les 4 éléments réglementés sont impliqués indifféremment dans ces dépassements qui sont plus généralement observés pour des sites de proximités industriels,
- Les stratégies adoptées par chaque AASQA sont variables quant au choix des sites surveillés (83 urbains/périurbains, 61 industriels, 13 trafics, 10 ruraux), de la fréquence (plutôt des mesures indicatives) et de la durée des mesures (principalement hebdomadaire) mises en place,
- Les moyennes de « bruit de fond » au niveau national ont peu évolué entre les deux périodes investiguées (1999-2005 et 2005-2011). A proximité d'émetteurs industriels, seules les concentrations en Pb affichent une diminution significative au cours des 5 dernières années,

- Les industries potentiellement émettrices de métaux réglementés sont la sidérurgie, la métallurgie, la cokerie, la chimie et pétrochimie, la production d'énergie, le traitement des déchets et l'industrie minérale.

A l'exception de certains sites industriels, les niveaux moyens de concentrations mesurées jusqu'à présent sur le territoire sont largement inférieurs au seuil d'évaluation minimal (SEI) au dessous duquel, aucune mesure n'est requise au niveau européen. Ces résultats confirment donc les observations effectuées lors du bilan précédant pour la période 1999-2005.

Les données issues des évaluations préliminaires associées à une bonne connaissance des inventaires d'émissions pourraient donc être à la base des estimations objectives de la qualité de l'air ambiant pour les métaux en France.

5. 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), limitant son intérêt pour juger de l'efficacité de la méthode de mise en solution sur un échantillon de particules prélevées sur filtres.

Pour pallier ces difficultés, nous avons organisé en 2011 et pour la sixième année, après 2003, 2004, 2005, 2007 et 2009, un exercice de comparaison inter-laboratoires.

5.1 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.

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

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

5.2 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.
- Le choix d'un site présentant des concentrations métalliques plus élevées tel qu'un site industriel entraîne un manque d'homogénéité entre les groupes de prélèvement. Dans ce cas, l'hypothèse de stabilité de la composition et de la teneur des aérosols au cours du temps n'est sans doute pas remplie, induisant des différences de teneurs métalliques entre les filtres qui ne sont pas prélevés strictement en parallèle.

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

5.3 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés

En 2011, 9 laboratoires d'analyse prestataires, ont participé à cette inter-comparaison: Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), Laboratoire départemental de Haute-Garonne (Launaguet), Laboratoire de Rouen (Rouen), Micropolluants Technologie (Thionville), Laboratoires des Pyrénées (Lagor), TERA Environnement (Crolles), ISSEP (Liège) et LUBW (ex UMEG) (Allemagne). Le laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai constitue le dixième laboratoire participant à l'exercice.

Dans ce rapport, les résultats sont présentés de façon anonyme et les différents laboratoires sont désignés par un numéro (Lx) qui 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 l'EMD. Il a également été demandé aux laboratoires d'effectuer l'analyse de 10 échantillons de leur matériau de référence certifié (MRC) habituel afin d'estimer leurs taux de récupération lors de la minéralisation des particules. Tous les laboratoires ont pu fournir les résultats d'analyses de l'ensemble des échantillons dans les temps.

Sur les dix laboratoires ayant participé, huit d'entre eux ont utilisé la méthode décrite dans la norme EN 14902 : attaque en milieu fermé par minéralisateur micro-ondes à l'aide d'un mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou HNO_3/HF et analyse par ICP-MS. Deux laboratoires ont effectué les attaques selon une méthode non préconisée par la norme, à l'aide de blocs chauffants avec un mélange HNO_3/HF ou HNO_3/HCl puis analyse par ICP-MS ou absorption atomique four graphite.

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, on constate que tous les laboratoires détectent les 3 éléments As, Cd et Pb et présentent 100 % de leurs résultats avec des Z-scores compris entre les valeurs -2 et 2 malgré des méthodes de minéralisation et d'analyses différentes. Comme lors des intercomparaisons précédentes, le Ni est l'élément qui suscite le plus de difficultés puisque 3 laboratoires n'obtiennent pas de résultats satisfaisants avec un échantillon hors de l'intervalle [-3;3] et un laboratoire présente 4 échantillons en dehors de cet intervalle.
- 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 respectes en moyenne, pour la plupart des laboratoires, les objectifs de qualité des directives européennes (25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni) pourtant établis pour des concentrations au niveau des valeurs cibles et limites.

5.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour les solutions étalons

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

- l'une (Ech 4), produite 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 minéralisât est ensuite dilué dans 2L d'eau ultra pure 18 M Ω .cm acidifiée par de l'acide nitrique à 7 %.

- l'autre (Ech 3), produite par le LNE à partir d'ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté dans 2L d'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée par de l'acide nitrique à 2 %.

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

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

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

Les résultats obtenus sont détaillés dans le rapport joint ci-après en **Annexe 2**.

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

- Pour l'Ech 3, le plus faiblement concentré, la reproductibilité inter laboratoires (définie selon la norme 5725-2) est de 3 % pour le dosage du Pb et comprise entre 15 et 25% pour les 3 autres éléments. Pour l'Ech 4, elle est de 3 % pour le Pb et de 10 % pour celle des 3 autres éléments..
- Pour l'Ech 3, la comparaison aux valeurs de référence LNE obtenues par la méthode primaire de dilution isotopique ne montre pas d'écarts significatifs avec les valeurs assignées, moyennes des laboratoires. Les écarts normalisés, test de justesse, sont tous inférieurs à 2 (degré de confiance de 95 %), ce qui démontre l'absence de biais. En revanche sur la solution de minéralisation (Ech 4), on note un écart significatif pour le dosage du Ni en raison d'un biais moyen par défaut (-10%) des laboratoires.
- Les écarts relatifs de chaque laboratoire par rapport aux valeurs de référence sont en général inférieurs à 20 % ce qui prouve que cette comparaison inter laboratoires s'est déroulée d'une manière globalement satisfaisante. Les écarts relatifs sont parfois plus importants pour l'Ech 3, notamment sur les déterminations du Ni, As et Cd ce qui est attendu en raison des très faibles teneurs dosées.

5.5 Conclusion de l'intercomparaison

Le tableau 10 reprend l'ensemble des résultats de l'intercomparaison 2011 obtenus sur les filtres impactés et sur les solutions étalons.

Tableau 10 : Résultats de l'intercomparaison 2011 sur filtres et sur solutions étalons

Laboratoires	Z scores pour tests sur filtres				Dispersion relative sur solutions étalons (%)							
	Z Cd	Z As	Z Ni	Z Pb	Cd		As		Ni		Pb	
					Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4
L1	0,5	0,2	1,0	0,5	<u>22</u>	-1	10	-11	<u>-26</u>	-4	4	2
L2	0,9	0,3	0,7	0,4	-3	8	4	6	-12	-13	-5	0
L3	0,3	0,2	<u>3,2</u>	0,7	-18	5	<u>-27</u>	-4	<u>-28</u>	-12	2	0
L4	1,1	0,6	0,5	0,7	-8	-9	<u>167</u>	0	-5	-10	-3	-1
L5	0,2	1,0	<u>3,8</u>	0,2	0	18	4	-11	<u>21</u>	3	9	2
L6	0,7	0,7	1,3	0,3	-4	-1	-15	-14	<u>-23</u>	-14	2	0
L7	0,2	0,1	0,3	0,3	0	7	-4	-5	-1	-9	5	-3
L8	0,5	0,7	<u>10,3</u>	0,8	<u>-29</u>	-14	-16	<u>-20</u>	<u>51</u>	<u>-27</u>	-1	-3
L9	0,1	0,1	0,7	0,2	<u>21</u>	19	19	<u>20</u>	<u>-21</u>	-12	1	-5
L10	0,1	0,1	0,3	0,1	6	15	4	3	3	-3	-2	-6

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

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

Pour l'analyse des solutions étalons certifiées, sept 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 le Ni (laboratoires L1, L3, L5, L6, L8 et L9), l'As (L3, L4, L8 et L9) et le Cd (L1, L8 et L9). Elles sont principalement associées à l'analyse de l'échantillon Ech 3 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 des capacités analytiques des laboratoires).

Les laboratoires ayant participé à l'intercomparaison respectent globalement les objectifs de qualité des directives européennes (25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni définies au niveau des valeurs cibles) avec des incertitudes moyennes estimées selon la norme FD-X43-070 à 29% (As), 30% (Cd), 36% (Ni) et 22% (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 moyennes des 3 principaux laboratoires effectuant des analyses pour les AASQA par rapports aux objectifs de qualité des directives européennes.

Tableau 11 : Liste des laboratoires ayant participé aux inter-comparaisons depuis 2003

Incertitude Labo AASQA 2011	Cd	As	Ni	Pb
Urel Directive (%)	40	40	40	25
Urel(Ca) (%)	30	27	27	18
Ecart type (%)	12	10	10	3

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 le laboratoire.

Tableau 12 : Liste des laboratoires ayant participé aux inter-comparaisons depuis 2003

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

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

Les résultats de ces intercomparaisons 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.

6. 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 2011, 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) pour le prélèvement des PM₁₀ en vue de l'analyse des métaux,
- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » faisant suite au GT « 4^{ième} directive européenne : nouveaux polluants » sur la stratégie de mesure de l'As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant.
- L'établissement d'un bilan des mesures et des teneurs en polluants métalliques dans les PM₁₀ dans le cadre de l'évaluation ou de la surveillance effectuée par les AASQA entre 2005 et 2011 (correspondant au 2^{ième} PSQA).
- L'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires au niveau national permettant d'estimer la qualité des résultats fournis par les laboratoires en termes de reproductibilités et d'incertitudes de mesure.

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis neuf ans, est plébiscitée par les AASQA (5785 filtres distribués au cours de l'année 2011 auprès de 21 AASQA).

Le second bilan de la mesure des 4 métaux réglementés pour la période 2005-2011 a permis d'effectuer un état d'avancement de l'évaluation préliminaire pour chaque AASQA ainsi qu'au niveau national. On a également mis en évidence certaines zones de dépassement de seuil et les sources, principalement industrielles, liées à ces dépassements dans 6 AASQA différentes. Enfin, ces informations ont contribué à une réflexion sur la stratégie à adopter au niveau national afin de répondre au mieux aux directives européennes concernant les métaux réglementés.

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 2011 au niveau national (Annexe 1), confirme la qualité des résultats généralement obtenus par les laboratoires d'analyse travaillant pour les AASQA.

Il faut rappeler ici l'importance du guide technique et méthodologique concernant l'analyse des métaux dans les PM₁₀ qui s'est efforcé de synthétiser l'ensemble des informations nécessaires aux AASQA, depuis le prélèvement jusqu'à la mesure, permettant de respecter les spécifications des directives et normes européennes. Une nouvelle version de ce guide devrait voir le jour dans le courant de l'année 2012.

Des perspectives peuvent être envisagées pour le futur :

- Maintenir une surveillance de la qualité des résultats par des campagnes régulières d'intercomparaison 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'intercomparaison 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 entrants de s'auto évaluer.
- Le bilan de l'évaluation préliminaire et de la surveillance réglementaire pour la période 2005-2011 a permis d'effectuer une synthèse des stratégies employées et des résultats obtenus par les différents acteurs du réseau de surveillance national. Un bilan plus poussé statistiquement et géolocalisé pourrait affiner ces informations et permettre de mieux orienter le choix des sites à évaluer ou à surveiller de façon pérenne et les stratégies de prélèvement à mettre en place afin d'optimiser le matériel et les moyens humains.

ANNEXE 1 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE

THEME 4 : Métrologie - Benzène / HAP / Métaux

Etude n° 4/3 : Surveillance des métaux dans les particules en suspension

Responsable de l'étude : EMD

En collaboration avec : LNE

Objectifs

Les objectifs de cette étude sont :

- la poursuite de l'assistance aux AASQA par un appui technique et la fourniture de filtres vierges en fibre de quartz dans le cadre de la surveillance des métaux réglementés.
- la mise en application de la 4^{ième} directive « nouveaux polluants » : participation active au comité de suivi « Benzène- métaux - HAP ».
- l'organisation d'une campagne de comparaison inter-laboratoires pour les 4 métaux normalisés dans les particules PM₁₀ filtrées (EMD) et par l'analyse de solutions étalons (LNE) – environ 10 laboratoires participants afin :
 - d'assurer la qualité et l'homogénéité des résultats de métaux sur le territoire national,
 - de déterminer les valeurs de blancs et les limites de quantification des laboratoires prestataires,
 - de valider les limites de quantification exigées (LQm exigées) par le GT "Polluants de la 4^{ième} directive et Plomb".
 - d'estimer les incertitudes de mesure des différents laboratoires français effectuant des analyses de métaux pour le compte des AASQA.
- l'établissement d'un bilan sur les évaluations préliminaires et sur la surveillance des 4 métaux réglementés réalisées au niveau national grâce aux informations qui seront transmises par les AASQA.

Contexte et travaux antérieurs

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

- Afin de s'assurer de la qualité et de la cohérence des mesures sur l'ensemble du territoire français, nous conseillons les AASQA sur la mise en œuvre du prélèvement et de l'analyse des métaux dans les particules atmosphériques. De plus, nous fournissons des filtres en fibre de quartz (diamètre 47 mm), de qualité contrôlée par nos soins (3000 à 5000 filtres distribués chaque année) à une vingtaine d'AASQA.
- Depuis 2003, nous réalisons au moins tous les deux ans, des exercices de comparaison inter-laboratoires pour la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb sur des échantillons de particules prélevés en parallèle ainsi que sur des solutions étalons en collaboration avec le LNE (en 2005, 2007 et 2009). Ces exercices ont permis de montrer :
 - la bonne qualité des résultats fournis par la majorité des laboratoires prestataires,
 - la possibilité d'obtenir de ces laboratoires, des limites de quantification plus faibles que celles demandées par la directive,

- une estimation de l'incertitude de mesure lors de cette intercomparaison, effectuée selon le guide LCSQA des incertitudes, en accord avec les exigences de la 4^{ème} directive fille.
- Le comité de suivi « Benzène-métaux-HAP » a pour mission d'évaluer et d'amender les différentes stratégies de prélèvements et d'analyse mises en œuvre sur l'ensemble du territoire afin de répondre efficacement à la problématique d'évaluation préliminaire et de surveillance des métaux, benzène et HAP.

Travaux proposés pour 2011

- **[Action EMD]** Nous poursuivrons notre rôle de **conseiller technique** (méthodologie de prélèvement, choix des laboratoires, gestion et validation des données) auprès des AASQA, ainsi que la **distribution de filtres en fibre de quartz** de qualité contrôlée par nos soins.
- **[Action EMD]** Nous participerons au **comité de suivi** « Benzène-métaux-HAP » lié à la mise en place des propositions stratégiques sur l'évaluation et la surveillance. **[Action EMD/LNE]** Dans un souci de qualité et d'homogénéité des mesures obtenues par les AASQA, nous organiserons en collaboration avec le LNE un **exercice de comparaison inter-laboratoire** similaire à ceux effectués les années précédentes (2003, 2004, 2005, 2007 et 2009). Nous distribuerons 4 filtres empoussiérés, dix filtres vierges et deux solutions étalons issues d'une minéralisation de filtres impactés à chaque laboratoire participant. Ces échantillons, analysés plusieurs fois, seront comparés à l'ensemble des résultats afin d'estimer la justesse et la reproductibilité des mesures ainsi que l'origine des difficultés éventuellement mises en évidence. Ces résultats nous permettront d'estimer l'incertitude de mesure associés à la méthode selon le guide des incertitudes du LCSQA et seront mis en regard des critères de qualité requis par la directive européenne.
- **[Action EMD]** Après 3 années de mesure, un bilan sur les évaluations préliminaires et sur la surveillance des 4 métaux réglementés effectué par les AASQA sera établi. Les informations permettant de réaliser ce bilan seront issues, selon disponibilité, de la BDQA, des PSQA, des rapports d'activités ou d'un questionnaire ciblé envoyé aux AASQA. Les renseignements porteront notamment sur :
 - le nombre de sites de mesures (ZAS, proximité industrielle, ...) indicatives (14%) ou fixes (50%)
 - le nombre de dépassements de seuils (LAT, UAT, valeurs cibles) : moyenne sur 3 à 5ans.
 - la mise en œuvre éventuelle d'estimation objective ou de modélisation.

Renseignements synthétiques 2011

Titre de l'étude	Surveillance des métaux dans les particules en suspension		
Personnes responsables de l'étude	Laurent Alleman (EMD) – Tatiana Macé (LNE, étalons)		
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	Ensemble des AASQA effectuant des mesures de métaux		
Heures d'ingénieur	EMD : 550	INERIS :	LNE : 50
Heures de technicien	EMD : 550	INERIS :	LNE : 250
Document de sortie attendu	Rapport LCSQA		
Lien avec le tableau de suivi CPT	Mesure Polluant 4 ^{ème} directive fille		
Lien avec un groupe de travail	GT " Incertitudes "		
Matériel à acquérir pour l'étude	pompe pour ICP-MS (EMD); régulateurs de débit massique		

**ANNEXE 2 : RAPPORT SUR L'EXERCICE DE
COMPARAISON INTER-LABORATOIRES POUR LA
MESURE DES ELEMENTS As, Cd, Ni ET Pb 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 2011

Table des matières

1 INTRODUCTION.....	45
2 PREPARATION DES ECHANTILLONS	45
2.1	Principe de préparation des échantillons de particules.....	45
2.2	Description du système de prélèvement	46
2.3	Validation de la méthode de prélèvement.....	47
2.4	Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison.....	47
2.5	Filtres pour la solution étalon de l'exercice de comparaison.....	49
2.6	Préparation de la solution synthétique de l'exercice de comparaison.....	49
3 LABORATOIRES PARTICIPANTS.....	49
3.1	IANESCO Chimie	50
3.2	Laboratoire d'analyse de Haute Garonne	50
3.3	Carso LSEHL.....	50
3.4	TERA Environnement.....	50
3.5	LUBW (ex UMEG).....	50
3.6	Laboratoire ISSEP	51
3.7	Laboratoire de Rouen	51
3.8	Laboratoires des Pyrénées:	51
3.9	MicroPolluants Technologie	51
3.10	Ecole des Mines de Douai	52
4 RESULTATS DE LA COMPARAISON	52
4.1	Présentation des résultats sur filtres	52
4.1.1	Analyse des filtres vierges	52
4.1.2	Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique.....	53
4.1.3	Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération.....	53
4.1.4	Analyse des filtres chargés	54
4.1.4.1	Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane	54
4.1.4.2	Analyse sous forme de Z-score.....	56
4.1.4.3	Estimation des incertitudes de mesures	60
4.2	Présentation des résultats pour la solution étalon.....	61
4.2.1	Principe des essais	61
4.2.2	Détermination des valeurs de référence des solutions étalons	61
4.2.3	Résultats de la comparaison interlaboratoires.....	62
4.2.3.1	Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires.....	62
4.2.3.2	Détermination de la reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2)	63
4.2.3.3	Comparaison aux valeurs de référence LNE	64
4.2.3.4	Conclusions	66
5 CONCLUSION.....	66
	ANNEXE 1 : RESULTATS BRUTS DE LA COMPARAISON	69
	ANNEXE 2 : Z-SCORES CALCULES A PARTIR DE LA MOYENNE DES RESULTATS DES LABORATOIRES.....	72

1. INTRODUCTION

La directive cadre 96/62/EC fixe une contrainte réglementaire à la mesure de certains polluants atmosphériques. Parmi ces polluants, on compte quatre éléments métalliques As, Cd, Ni et Pb, contenus dans les particules en suspension dans l'air ambiant (PM₁₀). 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 une valeur cible (pour As, Cd et Ni).

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

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

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

Les concentrations annuelles sont obtenues en moyennant les résultats de mesure réalisés sur un pas de temps plus court (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 et 2009, un exercice de comparaison inter-laboratoires a été réalisé dans le courant de l'année 2011. Ce rapport décrit cette opération en abordant les points suivants :

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

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

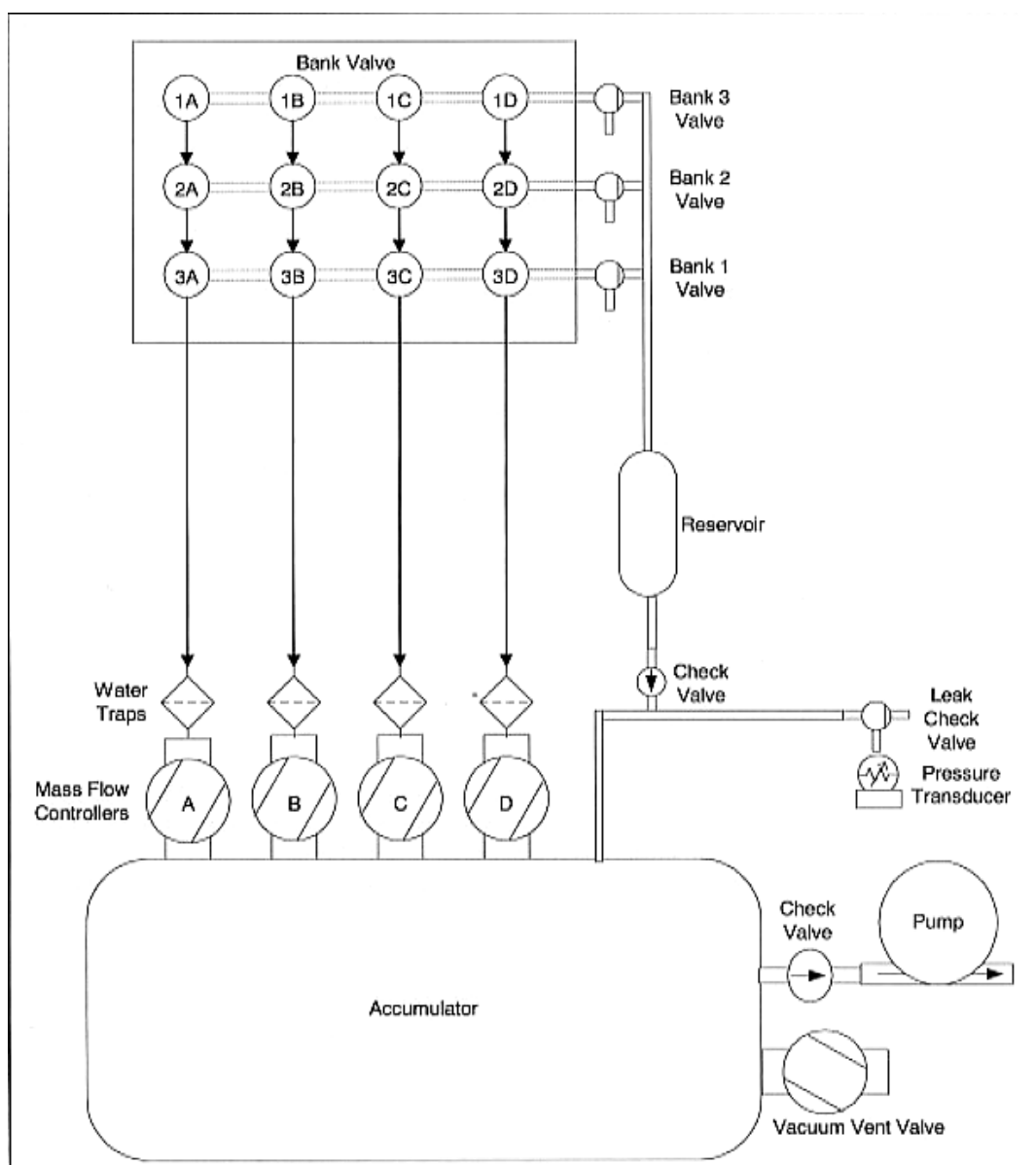
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules

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

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

2.2 Description du système de prélèvement

Le préleveur est un système fabriqué par Rupprecht et Patashnick (modèle Speciation 2300). Le graphique 1 présente son schéma fluide. Il possède douze canaux de prélèvement (numérotés de 1A à 3D). Sur chaque canal, il est possible d'adapter une cartouche comprenant un porte-filtre et un impacteur de diamètre de coupure égal à $10\ \mu\text{m}$ et fonctionnant à un débit nominal de $16,9\ \text{L/mn}$. Les douze canaux sont reliés à un bloc contenant des électrovannes (Bank Valve). Ce bloc sert de répartiteur de débit 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 158 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 l'EMD 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	1	2	3	Moyenne	Coefficient	Repetabilité
	ambiante					de variation	
	ng/m3	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	(%)	(ng/filtre)
Prélèv. 1	0,57	92	96	99	96	3%	13
Prélèv. 2	0,83	147	153	130	143	8%	52
Prélèv. 3	0,53	89	81	84	85	5%	17
Prélèv. 4	0,94	156	159	161	158	2%	11

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

	Concentration	1	2	3	Moyenne	Coefficient	Repetabilité
	ambiante					de variation	
	ng/m3	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	(%)	(ng/filtre)
Prélèv. 1	0,33	53	53	57	54	4%	9
Prélèv. 2	0,32	59	58	51	56	8%	18
Prélèv. 3	0,27	45	43	40	43	6%	11
Prélèv. 4	0,31	49	54	55	53	5%	12

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

	Concentration	1	2	3	Moyenne	Coefficient	Repetabilité
	ambiante					de variation	
	ng/m3	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	(%)	(ng/filtre)
Prélèv. 1	1,32	211	217	230	219	5%	43
Prélèv. 2	2,11	377	365	354	365	3%	49
Prélèv. 3	1,42	254	234	189	226	15%	143
Prélèv. 4	1,70	332	258	267	285	14%	174

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

	Concentration ambiante	1	2	3	Moyenne	Coefficient de variation	Repetabilité (ng/filtre)
	ng/m3	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	(%)	
Prélèv. 1	9,82	1601	1628	1677	1635	2%	166
Prélèv. 2	11,17	1977	1963	1859	1933	3%	276
Prélèv. 3	8,46	1409	1353	1268	1343	5%	305
Prélèv. 4	9,55	1588	1635	1588	1604	2%	116

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 qui présente un coefficient d'environ 15% pour les prélèvements 3 et 4.

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

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

Pour simuler une analyse réelle, cette solution a résulté de la minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières issues de filtres impactés (atmosphère urbaine 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 les 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 125mL afin d'être transmis aux laboratoires.

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

De l'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée par de l'acide nitrique à 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 125 mL afin d'être transmis aux laboratoires participants.

3. LABORATOIRES PARTICIPANTS

Dix laboratoires (y compris l'Ecole des Mines de Douai) ont participé à l'exercice de comparaison 2011. Ce chapitre donne un bref aperçu des techniques et méthodes qu'ils utilisent et des performances analytiques affichées en termes de limites de détection. La limite de détection analytique (LDA) est définie comme trois fois l'écart-type de l'analyse moyenne de dix solutions composées de la matrice des échantillons. La limite de quantification méthodologique (LQm) est définie comme neuf fois l'écart-type de l'analyse moyenne de dix minéralisations de filtres vierges en quartz issues du même lot que les échantillons.

3.1 IANESCO Chimie

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

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	1,3	0,3	127	2,3
LDa (ng/L)	2,3	0,8	2,8	0,6

3.2 Laboratoire d'analyse 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
LQm (ng/filtre)	3,4	4,6	69	97
LDa (ng/L)	40	22	860	72

3.3 Carso LSEHL

Associé aux AASQA : Atmo Rhône Alpes, Air Ain Pays de Savoie, Atmo Auvergne

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)	0	15	149	2,2
LDa (ng/L)	48	48	160	89

3.4 TERA Environnement

Associé aux AASQA :

Type de chauffage : Minéralisateur fermé à 120°C

Mélange acide : acide nitrique, acide fluorhydrique

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

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	2,7	4,8	33	30
LDa (ng/L)	19	2,6	41	43

3.5 LUBW (ex UMEG)

Associé aux AASQA : Bundesland Baden-Württemberg

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)	2,9	2,5	274	24
LDa (ng/L)	15,3	2,1	48	13

3.6 Laboratoire ISSEP

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)	1,7	0,6	54	11
LDa (ng/L)	67	4,7	311	125

3.7 Laboratoire de Rouen

Associé aux AASQA : Air Normand

Type de chauffage : Blocs chauffants milieu ouvert sous hotte en reflux (100°C, 2 h).

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

Mélange acide pour l'analyse de l'As : acide nitrique, sulfurique, perchlorique (12 h).

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

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	10	10	87	49
LDa (ng/L)	283	127	319	109

3.8 Laboratoires des Pyrénées

Associé aux AASQA : AIRAQ

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	25	4	81	92
LDa (ng/L)	649	74	413	87

3.9 MicroPolluants Technologie

Associé aux AASQA : Atmo Auvergne, Air Languedoc Roussillon, Air Lorraine, Atmo Franche Comte, Oramp, 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)	18	8	183	61
LDa (ng/L)	26	6	45	99

3.10 Ecole des Mines de Douai

Type de chauffage : Micro-ondes, milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	2,7	0,2	92,5	205
LDa (ng/L)	6	0,4	4,4	11,5

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

4. RESULTATS DE LA COMPARAISON

4.1 Présentation des résultats sur filtres

4.1.1 Analyse des filtres vierges

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

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

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
As	1,0	-3,8	0,0	0,6	0,85	1,9	0,17	0,8	-0,9	0,22
Cd	-0,5	-3,8	0,5	0,0	0,97	4,4	0,06	2,9	-0,1	0,04
Ni	17,8	56,5	48,0	17,4	27,0	754,5	30,1	56,2	-1,9	18,4
Pb	4,3	-77,2	0,1	17,0	12,5	24,4	0,7	21,9	10,8	1,2

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 l'As, huit pour le Cd et sept pour le Ni et le Pb. 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. Seul un laboratoire (L6) présente des valeurs de blancs en Ni pouvant poser problèmes au regard des concentrations à mesurer dans les échantillons. En effet, elles sont supérieures à la LQm exigée (voir tableau 9) ce qui, selon les conditions définies par le guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant (LCSQA 2007/2), nécessite d'identifier puis d'éliminer la source de contamination.

Les différences de concentrations métalliques mesurées dans les filtres vierges nous conduiront par la suite à considérer les résultats sur les échantillons de poussières en

utilisant les concentrations corrigées après soustraction des teneurs moyennes des filtres vierges, uniquement si ces dernières sont détectables (supérieures à la LQm).

4.1.2 Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique

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

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

Tableau 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 2007 2/2).

Tableau 8 : Limites de quantification méthodologiques en 2011 (ng/filtre)

LQm ng/filtre	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
As	10,2	18,2	0,0	24,9	3,4	2,9	1,3	2,7	1,7	2,7	6,8	8,4
Cd	10,1	7,6	15,0	4,0	4,6	2,5	0,3	4,8	0,6	0,2	5,0	4,8
Ni	87,0	182,8	148,6	81,3	69,2	273,8	127,4	32,6	54,2	92,5	114,9	71,6
Pb	48,7	61,0	2,2	91,7	96,8	24,1	2,3	29,9	10,6	20,5	38,8	34,7

L'ensemble des laboratoires obtiennent des LQm inférieures à la valeur exigée par le guide technique LCSQA pour l'As, Cd et Pb. Le laboratoire L6 obtient une LQm en Ni supérieure à la valeur exigée liée à des teneurs fortes et variables mesurées dans les filtres vierges. Ce problème semble a priori, dû à la méthode de minéralisation utilisant le mélange HNO₃/HF induisant une plus grande variabilité et de plus fortes teneurs en Ni, voire des interférences lors de l'analyse par ICP-MS.

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

L'une des sources importantes d'incertitude de mesure est liée à la mise en solution des particules qui doit être quantitative (100±10% pour Cd et Pb et 100±15% pour As et Ni). Cependant, selon la méthode mise en œuvre (four micro-onde, plaques ou blocs chauffants, milieu ouvert ou fermé, ...) et le type de MRC utilisé, les résultats peuvent varier considérablement. Lors de cette intercomparaison, les NIST 1648a

(poussière urbaine) et NIST 2584 (poussière air intérieur), le NIES-8 (émission de véhicules), le BCR 38 (poussière de charbon), le CTA-FFA-1 (cendre volante) et des filtres dopés ont été minéralisés selon le protocole habituel de chaque laboratoire. Les filtres dopés et le NIES-8 semblent produire les moins bons résultats (en rouge), soit du fait d'une minéralisation employant du HF (L8) induisant une contamination provenant des filtres, soit parce que le NIES-8 est plus chargé en matière organique, ce qui rend plus difficile la pesée du matériau et la mise en solution des métaux (L2).

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

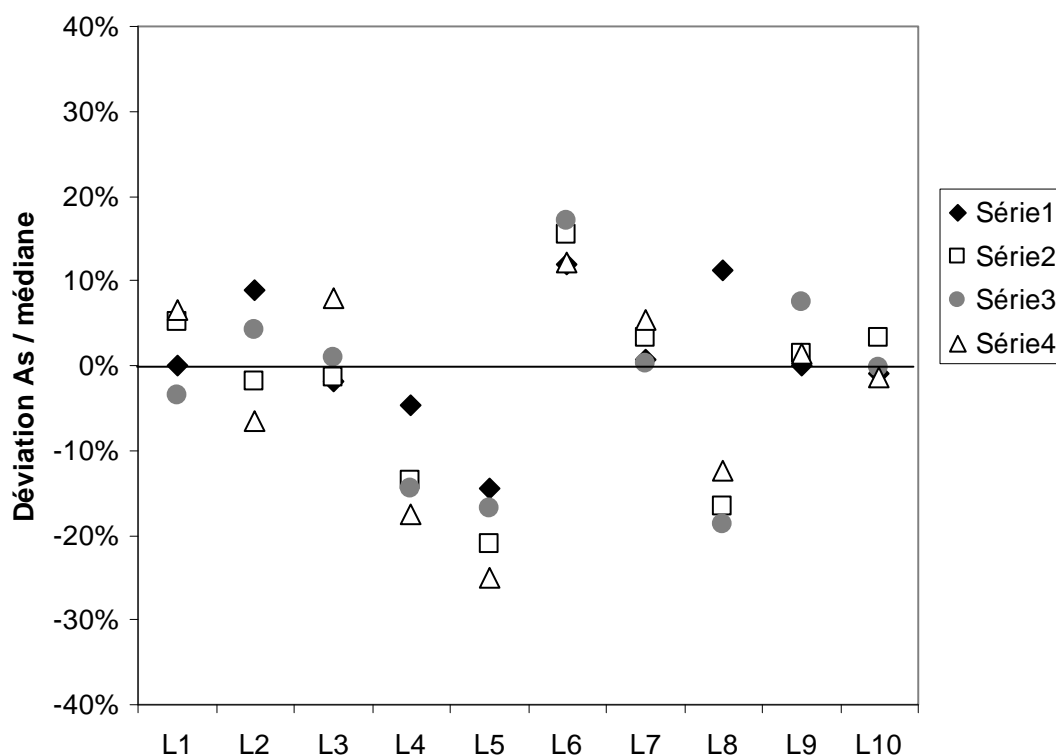
Taux %	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
MRC	NIST 1648	NIES-8	NIST 1648	NIST 2584	CTA-FFA-1	BCR 38	NIST 1648a	Filtres dopés	ERM-CZ120	NIST 1648a
As	103	113	108	94	86	94	103	108	101	105
Cd	101	88	100	105	90	97	103	103	106	98
Ni	88	106	98	96	100	95	90	132	102	107
Pb	98	105	101	99	92	100	91	95	95	94

4.1.4 Analyse des filtres chargés

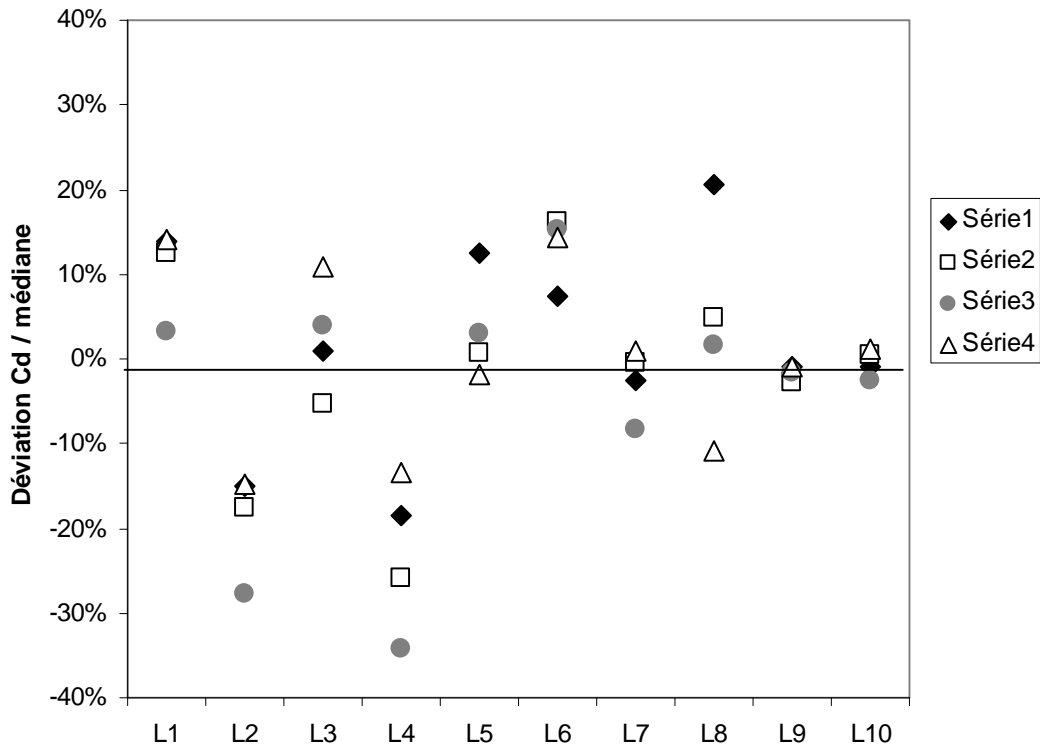
L'ensemble des résultats détaillés est regroupé dans l'annexe 1.

4.1.4.1 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane

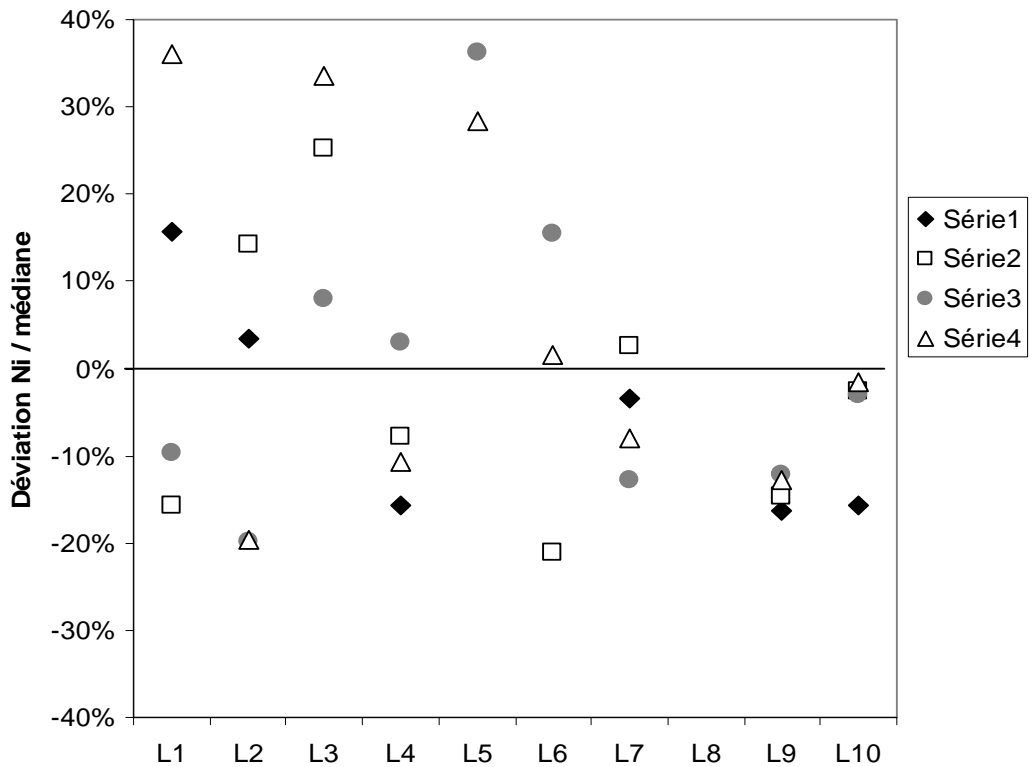
Les résultats sont présentés ici sous forme d'écart par rapport à la médiane de l'ensemble des valeurs de chaque laboratoire. Nous avons reporté pour chaque élément, le critère de qualité recommandé par la norme EN 14902 (40% pour As, Ni et Cd ; 25% pour Pb) afin de faire ressortir les éventuelles valeurs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



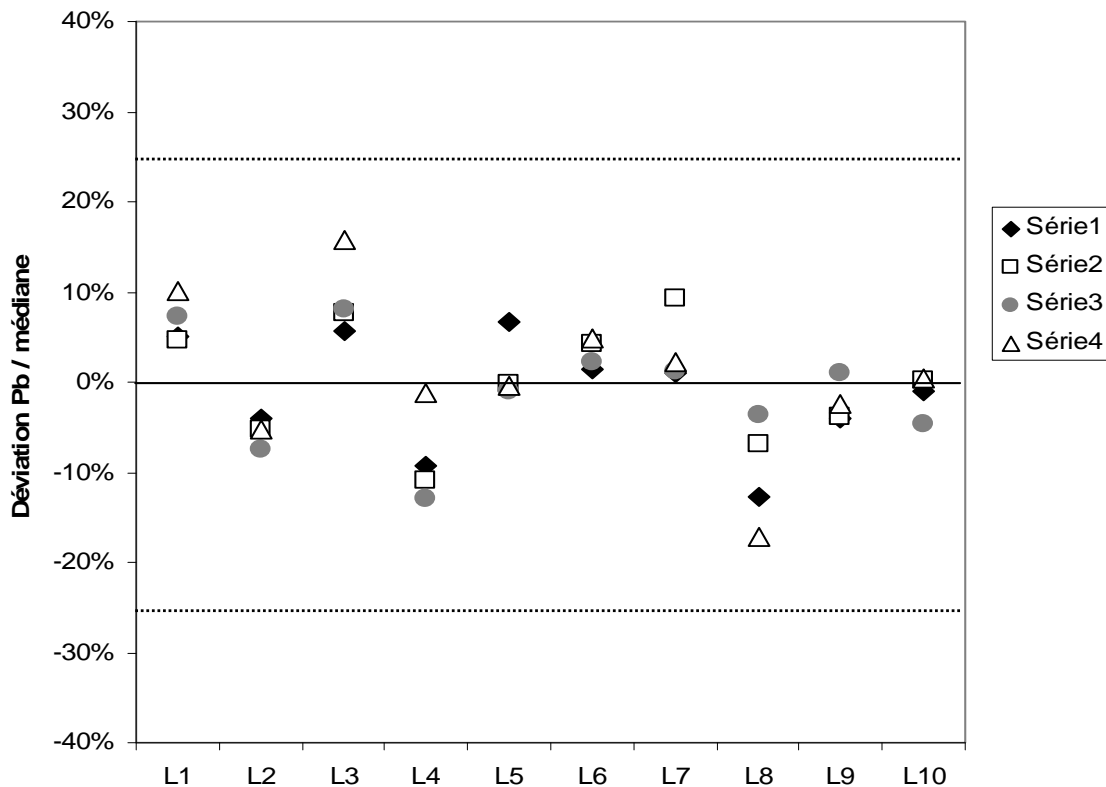
Graphique 2 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – As



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, le Cd et le Pb, l'ensemble des laboratoires présentent des résultats compris dans la gamme des critères de qualité (25 % pour le Pb et 40 % pour As et Cd) définis par rapport aux valeurs cibles de la 4^{ème} Directive fille. A noter que pour le Ni par contre, les laboratoires L5 et L8 obtiennent respectivement 2 et 4 valeurs en dehors du critère de qualité de 40% (valeurs hors graphe) et que les laboratoires L3 et L6 présentent chacun 1 échantillon dépassant ce critère. 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,

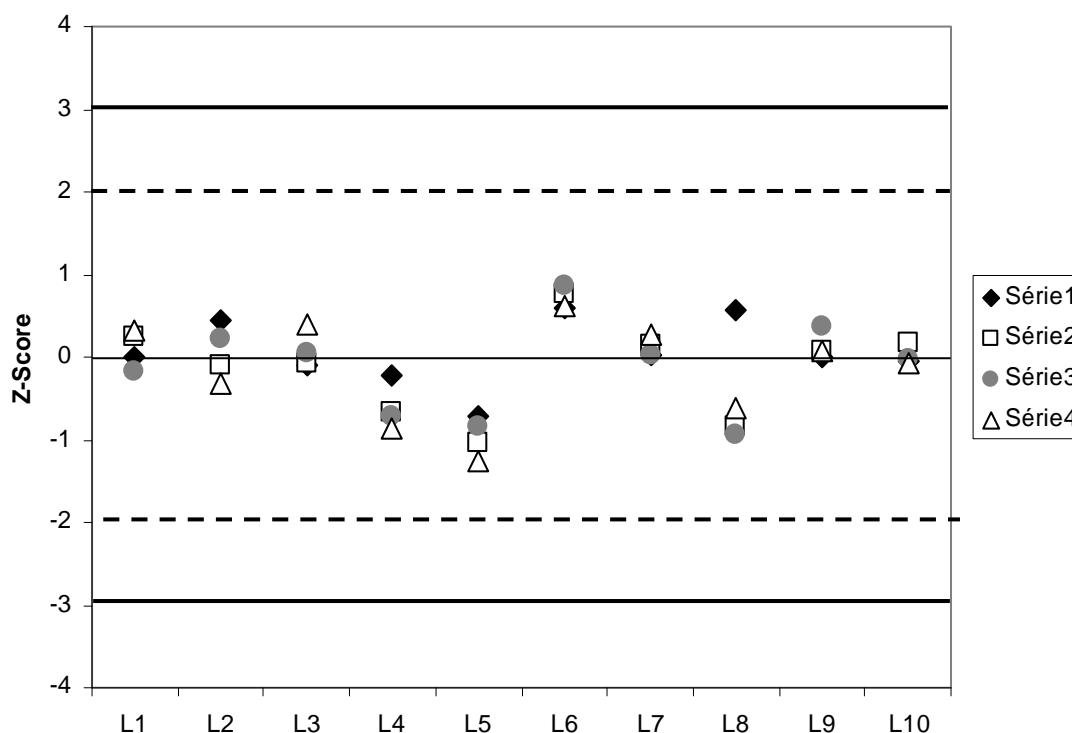
X_{REF} est la valeur de référence ou encore l'estimation de la valeur vraie,
 S est l'unité d'écart qui est une estimation de l'écart-type associé à l'incertitude sur les mesures

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).

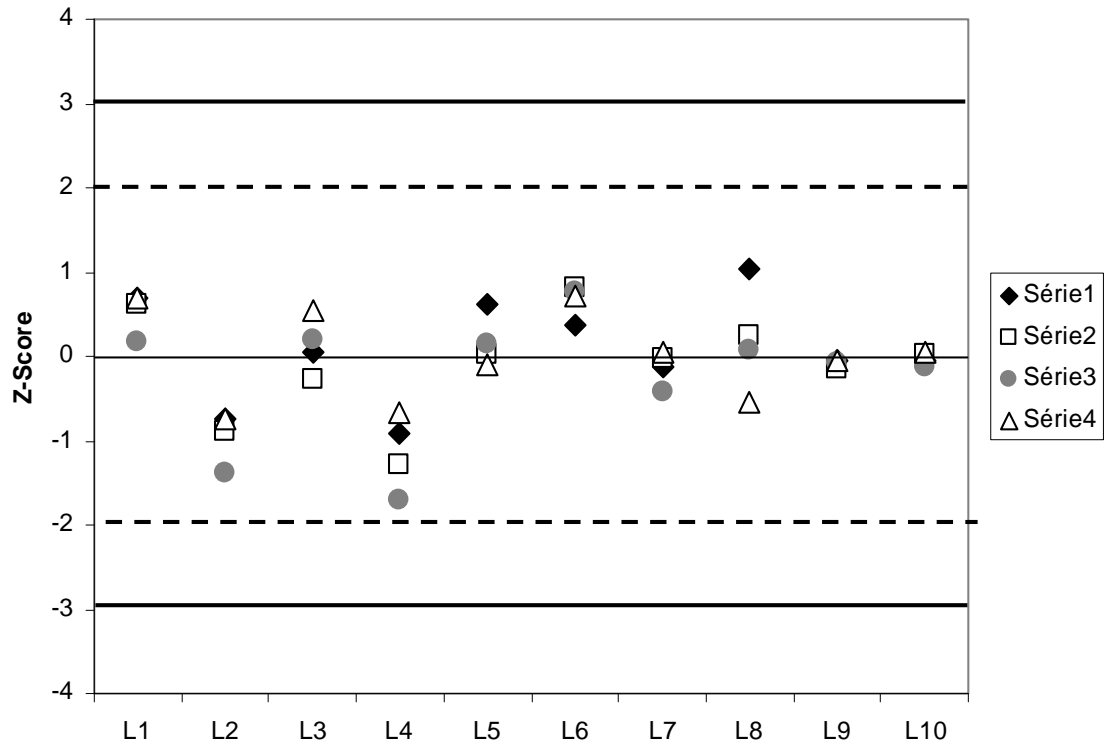
Pour exploiter les résultats de cet exercice, nous avons choisi d'estimer la valeur vraie (X_{REF}) à l'aide de la médiane des résultats de l'ensemble des laboratoires participants. L'unité d'écart (S) a été estimée sur la base des valeurs d'incertitude retenues par les directives européennes, à savoir 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 les quatre éléments considérés.

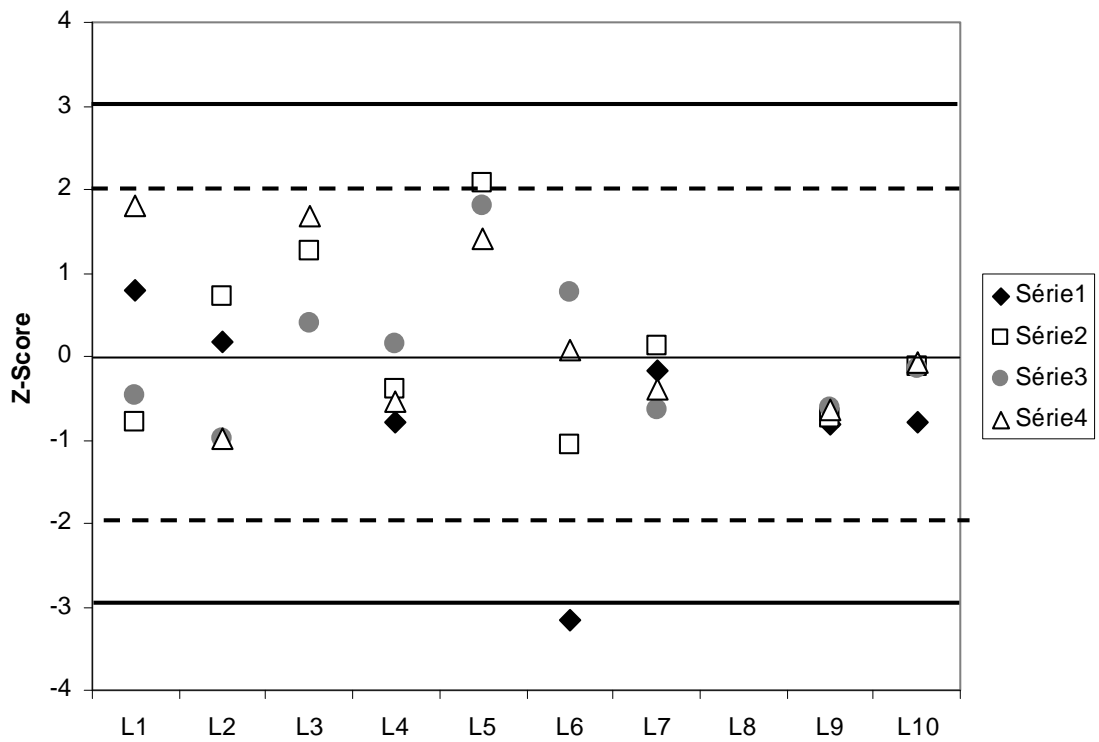
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 6 à 9 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



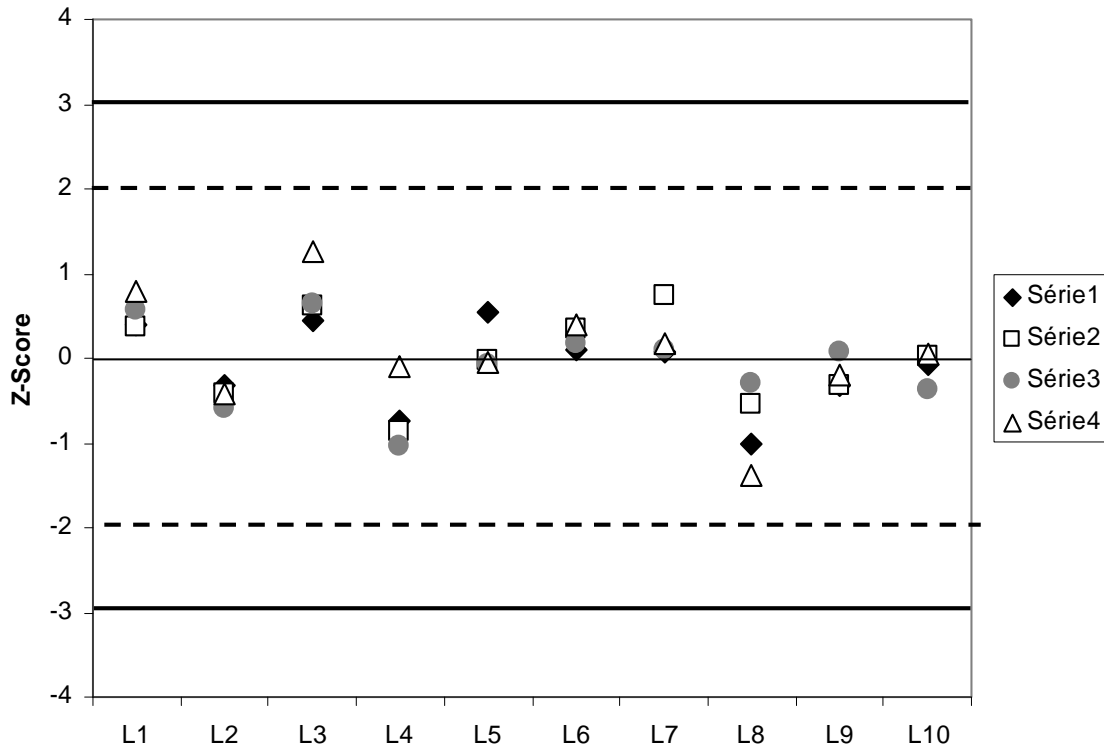
Graphique 6 : Z-scores des laboratoires – As



Graphique 7 : Z-scores des laboratoires – Cd



Graphique 8 : Z-scores des laboratoires – Ni



Graphique 9 : Z-scores des laboratoires – Pb

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

Laboratoire L1 : 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 L2 : 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.

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

Laboratoire L4 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est parfaitement maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L5 : 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 en dehors de l'intervalle [-3,3] indiquant que le processus d'analyse n'est pas totalement satisfaisant pour cet élément.

Laboratoire 6 : 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 en dehors de l'intervalle [-3,3] indiquant que le processus d'analyse n'est pas totalement satisfaisant pour cet élément.

Laboratoire 7 : 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 8 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour le Cd, As et le Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, toutes les valeurs se situent en dehors de l'intervalle [-3, 3] indiquant que le processus d'analyse n'est pas maîtrisé pour cet élément

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 2.

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 estimés selon la norme FD-X43-070 du 8 mai 2011 issue du groupe de travail LCSQA « incertitude ».

Si l'on écarte un laboratoire qui présente des valeurs plus élevées que les autres du fait d'un poids plus important affecté à l'incertitude de sa solution d'étalonnage, les autres laboratoires respectent globalement les objectifs de qualité (tableau 10) des directives européennes (25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni) au niveau des valeurs cibles.

Tableau 10: Incertitude de mesure moyenne pour les 9 laboratoires restants

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
Urel (%)	29	30	36	22
Ecart type (%)	9	9	16	10

Une certaine variabilité entre les laboratoires est à noter, notamment dans le cas du Ni et du Pb, 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 à ces niveaux de concentrations.

On observe relativement peu de différence d'incertitudes entre les 4 échantillons comme on peut le constater dans le tableau 11. Cela est principalement dû à des teneurs assez similaires entre les échantillons analysés (voir 2.4).

Tableau 11: Incertitude de mesure moyenne pour chacun des échantillons

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
<i>Prél.1</i>	30	29	44	22
<i>Prél.2</i>	31	29	32	22
<i>Prél.3</i>	31	29	34	22
<i>Prél.4</i>	30	28	32	24

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 34 à 56%). L'analyse proprement dite induit une incertitude entre 25 et 37% sur la concentration élémentaire alors que l'incertitude sur le débit de prélèvement ne représente que 14 à 29%. La contamination n'est significative que dans le cas du Ni induisant alors une incertitude moyenne de 7%.

4.2 Présentation des résultats pour la solution étalon

4.2.1 Principe des essais

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

4.2.2 Détermination des valeurs de référence des solutions étalons

Solution de minéralisation (Ech 4) :

Pour simuler au mieux une analyse réelle, une solution a été préparée par minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières contenues sur 24 filtres en quartz impactés de PM₁₀ (atmosphère urbaine de Douai). Une première analyse a conduit à doper légèrement la solution finale en nickel et plomb 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 (125 mL).

Cette solution a été identifiée sous la référence Ech 4.

Solution synthétique (Ech 3) :

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 (125 mL).

Cette solution a été identifiée sous la référence Ech 3.

Détermination des valeurs de référence

Les valeurs de référence (tableau 11) ont été déterminées sur chaque lot de solution 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 ($k = 2$) (tableau 11).

Tableau 12: Valeurs de référence LNE pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb dans les solutions étalons et incertitudes associées ($k=2$)

Elément	As	Cd	Ni	Pb
Solution synthétique (Ech 3) Valeur de référence en $\mu\text{g/l}$	$0,270 \pm 0,027$	$0,239 \pm 0,005$	$2,032 \pm 0,058$	$27,694 \pm 0,216$
Solution de minéralisation (Ech 4) Valeur de référence en $\mu\text{g/l}$	$2,754 \pm 0,103$	$1,678 \pm 0,017$	$20,050 \pm 0,898$	$247,95 \pm 2,13$

4.2.3 Résultats de la comparaison interlaboratoires

4.2.3.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires

Dix laboratoires ont participé à cette campagne. Deux techniques instrumentales ont été utilisées : neuf laboratoires ont utilisé la spectrométrie de masse (ICP/MS) et un l'absorption atomique four (GF-AAS).

La proportion des laboratoires utilisant la spectrométrie de masse par ICP est en progression par rapport aux campagnes précédentes de 2005, 2007 et 2009.

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

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

La moyenne générale, m , est la moyenne des moyennes de tous les laboratoires. Les écarts-types de reproductibilité (S_R) s'expriment à partir 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. Un seul laboratoire, L4, a été éliminé pour sa valeur aberrante en arsenic dans la solution synthétique (Ech 3).

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

Solution synthétique (Ech 3)

Tableau 13 : Résultats obtenus sur la solution synthétique (Ech 3) en appliquant la norme 5725-2

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m ($\mu\text{g/l}$)	Ecart type de reproductibilité S_R	R	Lim - inf	Lim - sup	Nb moyennes en dehors
As	9	0,264	0,039	0,11	0,154	0,374	0
Cd	10	0,236	0,038	0,11	0,126	0,346	0
Ni	10	1,95	0,50	1,41	0,54	3,36	0
Pb	10	28	1	3	25	31	0

Solution de minéralisation, (Ech 4)

Tableau 14: Résultats obtenus sur la solution de minéralisation (Ech 4) en appliquant la norme 5725-2

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m ($\mu\text{g/l}$)	Ecart type de reproductibilité S_R	R	Lim - inf	Lim - sup	Nb moyennes en dehors
As	10	2,66	0,32	0,89	1,76	3,55	0
Cd	10	1,76	0,19	0,53	1,23	2,28	0
Ni	10	18	2	5	13	23	0
Pb	10	245	7	19	226	264	0

Hormis la valeur d'arsenic du laboratoire L4 éliminée pour la solution synthétique Ech 3, les moyennes de l'ensemble des laboratoires sont comprises dans les limites inférieures et supérieures de reproductibilité $\text{Lim} \pm R$.

La reproductibilité inter laboratoires S_R est de 3 % pour le dosage du Pb et comprise entre 15 % et 25 % pour celui des 3 autres éléments de la solution synthétique (Ech 3) ; concernant la solution de minéralisation (Ech 4), elle est de 3 % pour le dosage du Pb et de 10 % pour celui des 3 autres éléments.

4.2.3.3 Comparaison aux valeurs de référence LNE

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

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

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

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

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

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

avec p = nombre de laboratoires participants.

Tableau 15 : Valeurs des écarts normalisés pour la solution synthétique (Ech 3)

Élément	Arsenic ($\mu\text{g/l}$)		Cadmium ($\mu\text{g/l}$)		Nickel ($\mu\text{g/l}$)		Plomb ($\mu\text{g/l}$)	
	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE
Ech 3								
Moyenne	0,264	0,270	0,236	0,239	1,95	2,032	28	27,69
Incertitude type	0,039	0,014	0,038	0,003	0,50	0,031	1	0,11
Ecart normalisé	$E_N = 0,33$		$E_N = 0,24$		$E_N = 0,49$		$E_N = 0,88$	

Tableau 16 : Valeurs des écarts normalisés pour la solution de minéralisation (Ech 4)

Elément	Arsenic ($\mu\text{g/l}$)		Cadmium ($\mu\text{g/l}$)		Nickel ($\mu\text{g/l}$)		Plomb ($\mu\text{g/l}$)	
	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE	Labo	Réf.LNE
Ech 4								
Moyenne	2,66	2,754	1,76	1,678	18	20,05	245	248
Incertitude type	0,32	0,051	0,19	0,009	2	0,45	7	2
Ecart normalisé	$E_N = 0,87$		$E_N = 1,30$		<u>$E_N = 2,93$</u>		$E_N = 1,2$	

Pour la solution synthétique (Ech 3), il n'y a pas de différence significative entre les valeurs des laboratoires et les valeurs de référence fournies par le LNE quel que soit l'élément : en effet, E_N est inférieur à 2 (avec un niveau de confiance de 95 %) pour les 4 éléments. On peut donc conclure à une absence de biais entre les valeurs de référence du LNE et les valeurs mesurées par les laboratoires.

Pour la solution de minéralisation (Ech 4), il n'y a pas de différence significative entre les valeurs des laboratoires et les valeurs de référence fournies par le LNE pour l'As, le Cd et le Pb. En revanche, on note un léger écart pour le dosage du Ni : ceci peut s'expliquer par une tendance des laboratoires à sous-estimer leur dosage, à cause d'un effet de matrice.

Les écarts relatifs entre les valeurs des laboratoires et les valeurs de référence du LNE sont indiquées dans le Tableau 12.

Tableau 17 : écarts relatifs des valeurs des laboratoires par rapport aux valeurs de référence LNE

Laboratoires	As (%)		Cd (%)		Ni (%)		Pb (%)	
	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4	Ech 3	Ech 4
L1	+ 10 %	- 11 %	+ 23 %	- 1 %	- 26 %	- 4 %	+ 4 %	- 2 %
L2	+ 4 %	+ 6 %	- 3 %	+ 8 %	- 12 %	- 13 %	- 5 %	0 %
L3	- 27 %	+ 4 %	- 18 %	+ 5 %	- 28 %	- 12 %	+ 2 %	0 %
L4	+ 167 %	0 %	- 8 %	- 9 %	- 5 %	- 10 %	- 3 %	- 1 %
L5	+ 4 %	- 11 %	0 %	+ 18 %	+ 21 %	+ 3 %	+ 9 %	+ 2 %
L6	- 15 %	- 14 %	- 5 %	- 1 %	- 23 %	- 14 %	+ 2 %	0 %
L7	- 4 %	- 5 %	0 %	+ 7 %	- 1 %	- 9 %	+ 5 %	- 3 %
L8	- 16 %	- 20 %	- 29 %	- 14 %	+ 51 %	- 27 %	- 1 %	- 3 %
L9	+ 19 %	+ 20 %	+ 21 %	+ 19 %	- 21 %	- 12 %	+ 1 %	- 5 %
L10	+ 4 %	+ 3 %	+ 6 %	+ 15 %	+ 3 %	- 3 %	- 2 %	- 6 %

Les écarts relatifs sont plus importants sur les déterminations de l'arsenic, du cadmium et du nickel ce qui est normal en raison des faibles teneurs dosées. De plus, ces valeurs confirment le biais par défaut de l'ensemble des laboratoires constaté sur le dosage du nickel dans la solution de minéralisation (Ech 4). En revanche, l'analyse du plomb apparaît très bien maîtrisée avec des écarts très faibles par rapport aux valeurs de référence du LNE.

4.2.3.4 Conclusions

La technique d'analyse par spectrométrie de masse ICP/MS semble se généraliser dans les laboratoires pour l'analyse des 4 métaux réglementés dans les particules atmosphériques.

L'absence des valeurs individuelles pour les trois réplicats n'a pas permis d'apprécier la répétabilité des laboratoires.

L'exploitation des résultats conduit à une reproductibilité inter laboratoires de 3 % pour le dosage du Pb et comprise entre 15 % et 25 % pour celui des 3 autres éléments de la solution synthétique. Pour la solution de minéralisation, elle est de 3 % pour le dosage du Pb et de 10 % pour celui des 3 autres éléments.

La comparaison aux valeurs de référence LNE obtenues par la méthode primaire de dilution isotopique a mis en évidence un biais par défaut de l'ensemble des laboratoires pour l'analyse du nickel pour la solution de minéralisation des filtres impactés (-10% en moyenne). Pour les autres éléments, les résultats montrent que la comparaison inter laboratoires s'est déroulée d'une manière satisfaisante avec une amélioration de la qualité des résultats par rapport aux campagnes précédentes 2005, 2007 et 2009.

5. CONCLUSION

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants. Il est intéressant de constater que les 10 laboratoires détectent les éléments As, 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 la diversité de méthodes de minéralisation et de techniques analytiques employées.

Les techniques de chauffage mises en œuvre dans ces laboratoires sont le bloc chauffant en milieu ouvert (reflux sous hotte) aussi bien que la minéralisation micro-ondes en milieu fermé. Les acides utilisés incluent l'eau régale, le mélange acide nitrique/péroxyde d'hydrogène ainsi que le mélange acide nitrique/acide fluorhydrique. Les techniques d'analyse mises en œuvre sont l'absorption atomique à four graphite et la spectrométrie de masse (ICP-MS avec ou sans DRC). On observe une augmentation du nombre de laboratoires utilisant la technique ICP-MS (9 sur 10) par rapport aux inter-comparaisons précédentes.

Parmi les difficultés rencontrées, le laboratoire L3 obtient des Z-scores acceptables pour le Ni (intervalle [-2, 2]) pour trois échantillons mais non satisfaisants pour le quatrième (hors intervalle [-3, 3]). Les valeurs de blancs de filtre et de LQm un peu élevées en Ni semblent suggérer un problème de contamination lors de la minéralisation puisque les résultats sur les solutions étalons indiquent plutôt une sous-évaluation. L'utilisation de réacteurs de minéralisation dédiés pour les échantillons présentant de faibles concentrations est recommandée.

Le laboratoire L5 n'obtient des Z-scores acceptables en Ni que pour 3 échantillons sur 4 (intervalle [-2, 2]). Les blancs et la LQm n'étant pas à priori en cause, on peut penser à un problème analytique ponctuel (interférence isobarique par exemple) bien que les résultats des solutions standards de ce laboratoire ne présentent qu'un léger biais positif.

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 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 HNO₃/H₂O₂ également préconisé par la norme EN14902 ne rencontrent pas en général, ce type de difficultés.

Le laboratoire L8 obtient des Z-scores non satisfaisants pour le Ni (4 échantillons hors intervalle [-3, 3]). Bien que les blancs de filtres fournis ne soient pas anormalement forts, l'utilisation d'HF durant la minéralisation est sans doute à l'origine de ce problème. Le taux de recouvrement en Ni un peu supérieur à celui attendu (100 ± 15%) et des résultats non satisfaisant également sur les solutions étalons en Ni pourrait également traduire une maîtrise imparfaite de l'outil analytique.

Globalement, les résultats obtenus sur les solutions étalons Ech 3 (solution synthétique) et Ech 4 (solution de minéralisation de filtres) sont satisfaisants avec une reproductibilité inter laboratoires d'environ 3 % pour le Pb et entre 10 et 25% pour l'As, Cd et Ni (norme 5725-2) quelque soit l'échantillon. La valeur aberrante du laboratoire L4 pour le dosage de l'arsenic dans l'Ech 3 a toutefois été écartée du traitement des données. Les concentrations ne montrent pas de biais systématiques par rapport à la valeur de référence sauf dans le cas du Ni pour l'Ech 4 (-10%). Il ne semble donc pas que la minéralisation du filtre (Ech 4) ait induit un effet de matrice important lors de ces essais.

Les éléments les plus problématiques ont été identifiés comme ceux induisant un écart par rapport à la valeur de référence LNE de plus de 20% pour les échantillons Ech 3 ou Ech 4. Ils sont dans l'ordre, le Ni (6 laboratoires obtenant un écart de plus de 20%) l'As (4 laboratoires), le Cd (3 laboratoires).

Les laboratoires L8 et L9 présentent des difficultés à la fois sur les analyses de filtres impactés de particules et sur les solutions étalons ce qui pourrait suggérer des problèmes à la fois analytiques et méthodologiques.

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 stricte surveillance réglementaire.

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

Une comparaison avec les résultats obtenus au cours des quatre années précédentes (2003, 2004, 2005, 2007 et 2009) est présentée dans le tableau 18.

Tableau 18 : Moyenne des Z-scores en valeur absolue lors des précédents exercices de comparaison (2003, 2004, 2005, 2007, 2009 et 2011) pour l'ensemble des laboratoires

Labo	2003 (3 filtres)				2004 (3 filtres)				2005 (4 filtres)				2007 (4 filtres)				2009 (4 filtres)				2011 (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
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
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
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
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
G	<u>3,3</u>	<u>5,3</u>	1,2	<u>9,2</u>																				
H	0,7	2,2	1,5	0,9					1,2	0,5	0,5	0,3	0,8	0,7	0,4	0,9	0,4	0,1	1,2	0,4	0,7	0,7	1,3	0,3
I					*	<u>3,4</u>	0,3	1,2					*	0,3	*	0,5	<u>3,3</u>	0,6	2,2	0,6				
J					*	*	0,9	0,1	<u>13</u>	0,2	<u>284</u>	0,6	0,1	0,4	0,4	1,0	0,4	0,7	0,3	0,6	0,2	0,3	<u>3,2</u>	0,7
K					*	0,9	<u>51</u>	1,8																
L									0,1	0,6	<u>3,8</u>	1,2	1,2	0,4	0,5	0,8	1,6	0,7	1,4	0,3	0,6	1,1	0,5	0,7
M									<u>5,8</u>	<u>3,6</u>	1,3	<u>4,0</u>												
N									*	1,2	1,1	0,4												
O																	0,6	0,6	<u>7,2</u>	0,6				
P																	<u>17</u>	0,9	0,4	0,9				
Q																					0,7	0,5	<u>10,3</u>	0,8
R																					0,1	0,1	0,7	0,2
																					1,0	0,2	<u>3,8</u>	0,2

Ce tableau indique que quatre laboratoires ont participé aux six campagnes de mesures, deux ont participé à cinq campagnes, deux à quatre campagnes, un à trois campagnes, deux à deux campagnes et sept autres y ont participé une seule fois, entre 2003 et 2011.

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 d'intercomparaison (négatifs ou positifs). Les valeurs supérieures à 3 (soulignées dans le tableau 18) 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.

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'inter-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.

ANNEXE 1 : Résultats bruts de la comparaison

Les tableaux 19 à 22 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 19 : Concentrations en As mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

As (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	91	100	90	87	78	102	92	102	91	90
Prél. 2	137	128	129	113	103	151	135	109	132	135
Prél. 3	77	83	80	68	66	93	80	65	86	79
Prél. 4	161	141	163	125	113	170	159	132	153	149

Tableau 20 : Concentrations en Cd mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Cd (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	60	45	53	43	59	56	51	63	52	52
Prél. 2	61	44	51	40	54	63	54	56	52	54
Prél. 3	44	31	44	28	44	49	39	43	42	42
Prél. 4	59	44	57	45	51	59	52	46	51	52

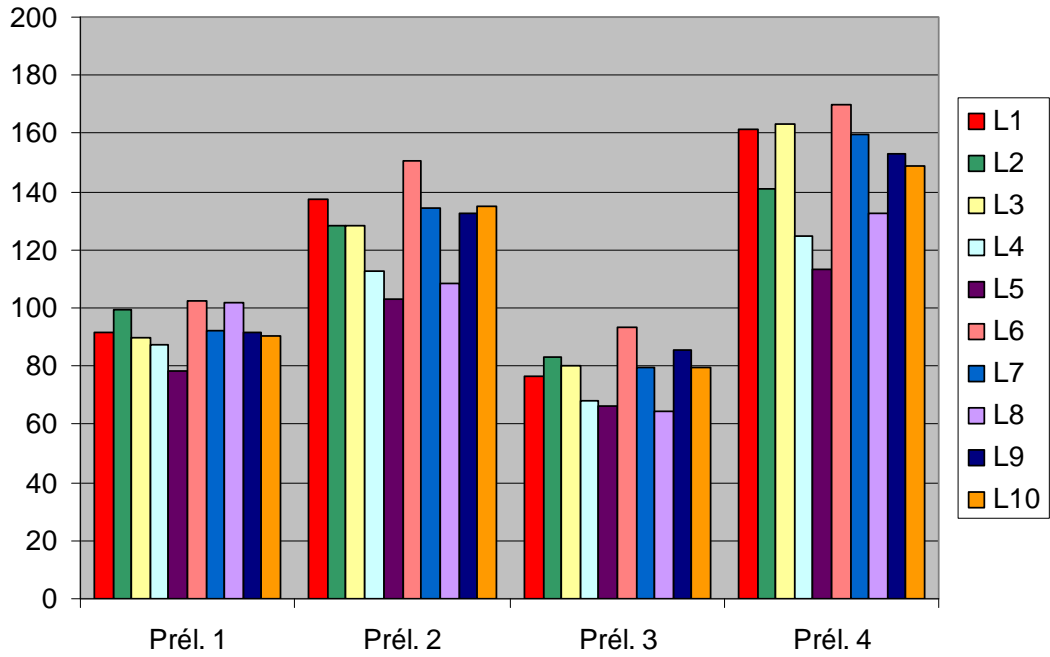
Tableau 21 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Ni (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	295	264	732	215	770	849	246	941	214	215
Prél. 2	314	425	466	343	526	1048	381	976	318	363
Prél. 3	209	185	249	238	314	1021	201	853	202	224
Prél. 4	392	231	384	257	370	1047	265	885	251	284

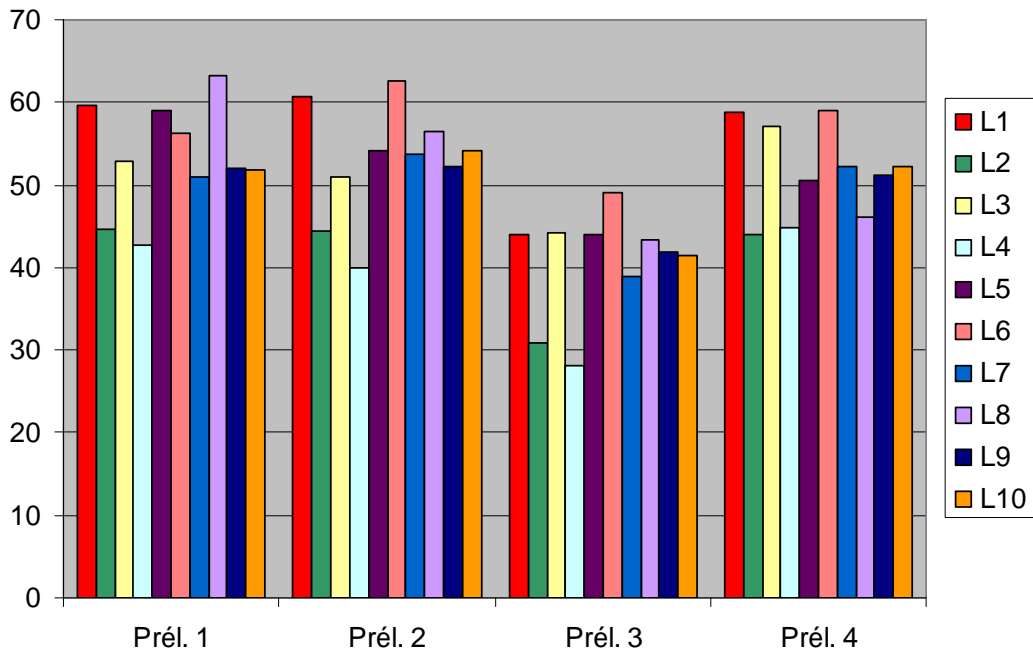
Tableau 22 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Pb (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	1872	1711	1883	1616	1900	1806	1800	1556	1711	1763
Prél. 2	2192	1982	2254	1867	2090	2183	2290	1949	2012	2098
Prél. 3	1690	1459	1705	1371	1561	1611	1596	1519	1591	1504
Prél. 4	1981	1706	2086	1779	1792	1889	1840	1490	1756	1809

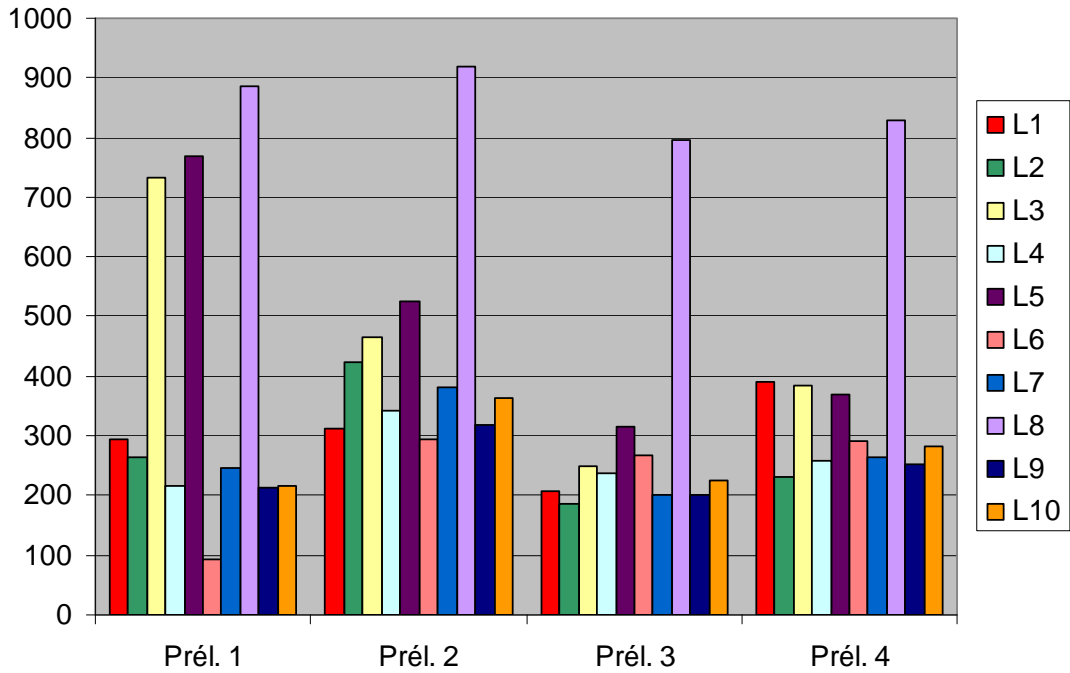
Les graphiques 10 à 13 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges lorsqu'elle a pu être quantifiée).



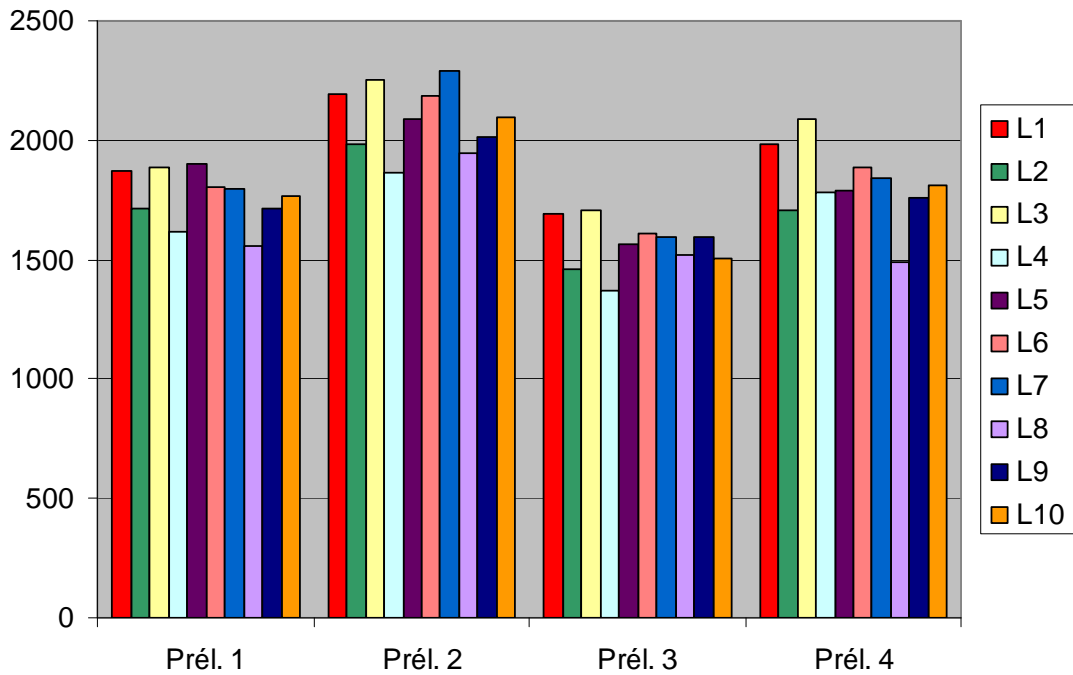
Graphique 10 : Concentrations en As sur les filtres empoussiérés



Graphique 11 : Concentrations en Cd sur les filtres empoussiérés



Graphique 12 : Concentrations en Ni sur les filtres empoussiérés



Graphique 13 : Concentrations en Pb sur les filtres empoussiérés

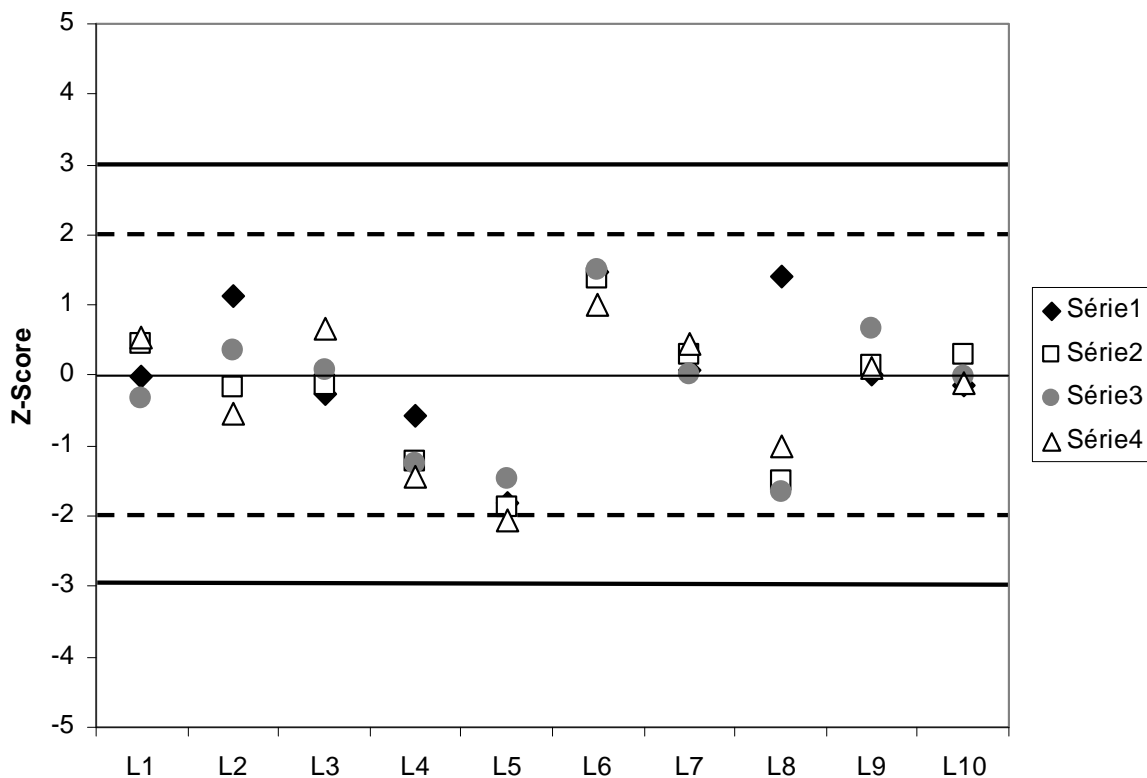
ANNEXE 2 : Z-scores calculés à partir de la moyenne des résultats des laboratoires

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

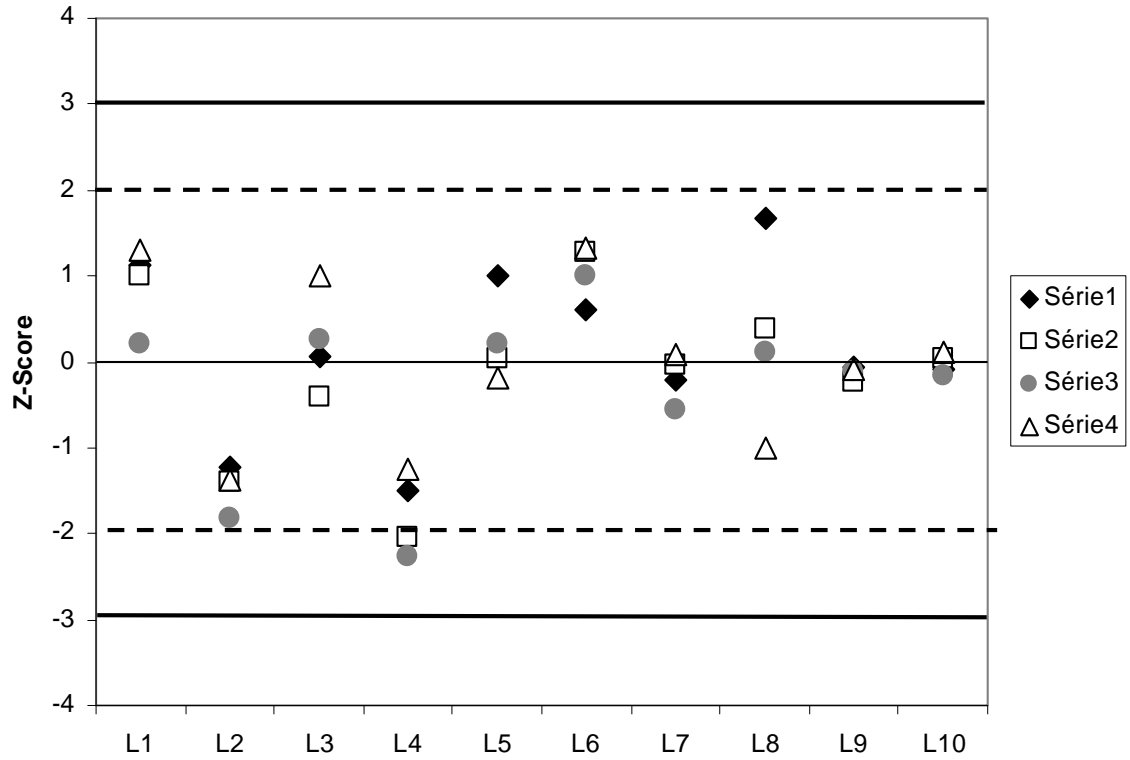
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" le test et de le rendre moins sélectif dans le cas où la dispersion entre les laboratoires serait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

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

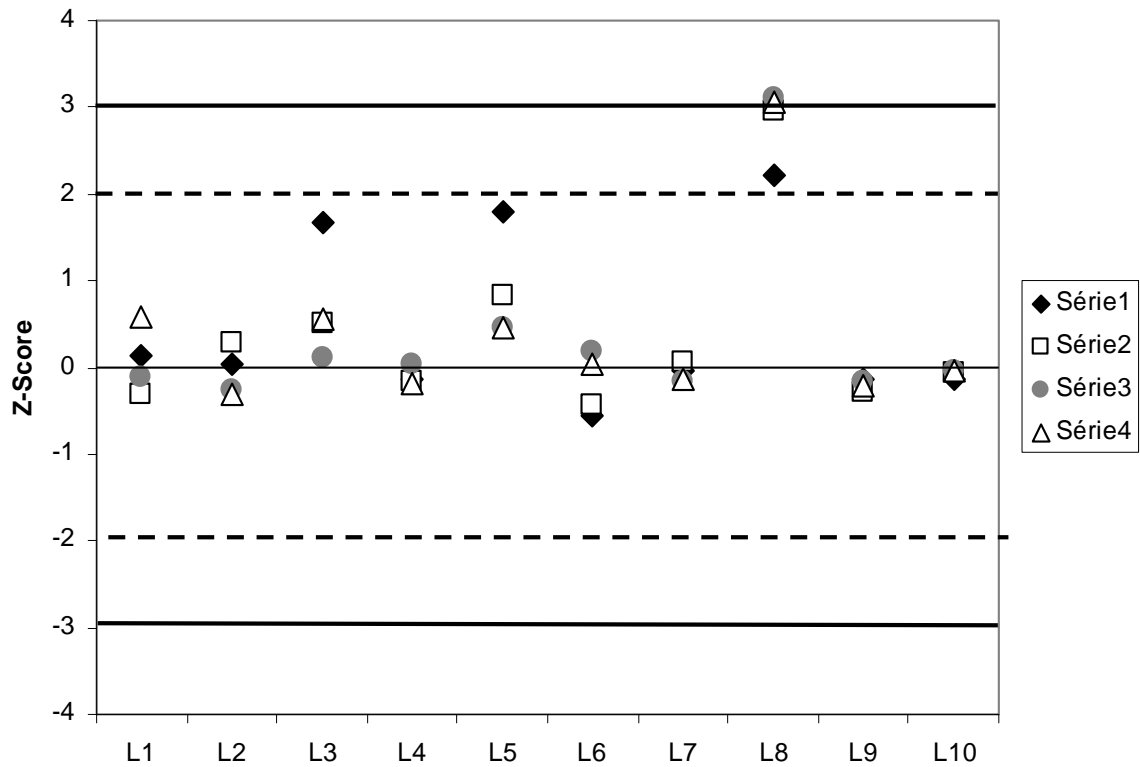
Les graphiques 14 à 17 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



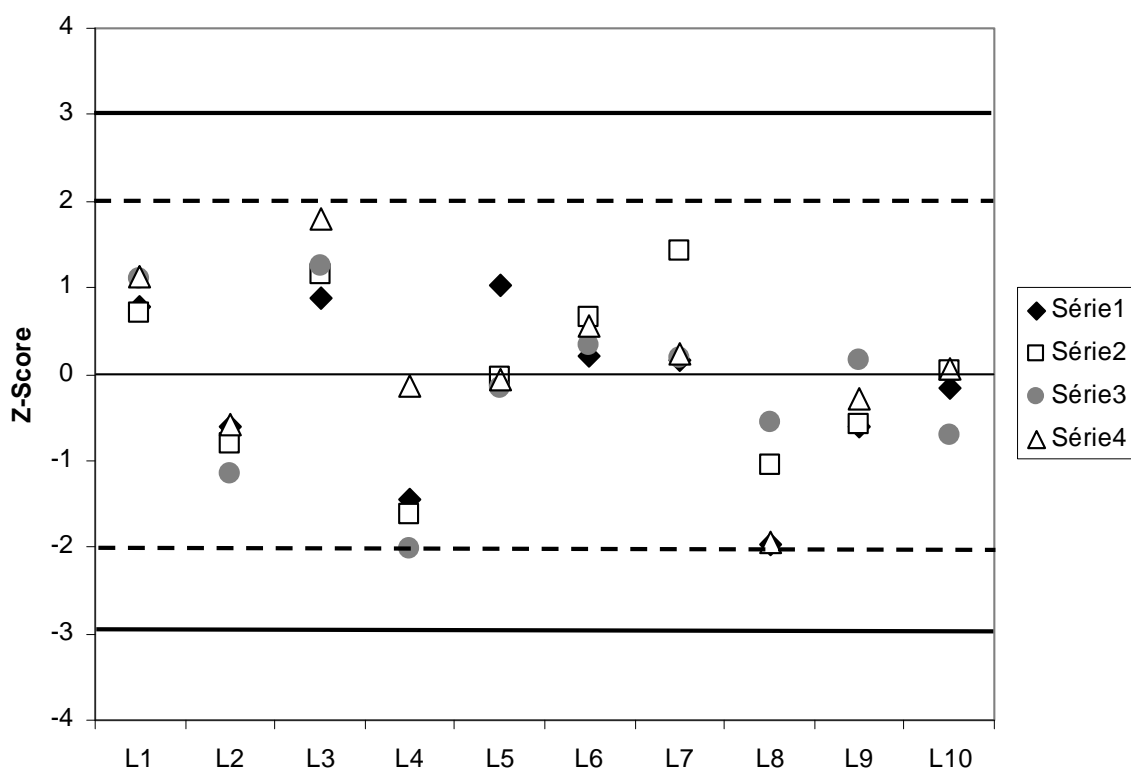
Graphique 14 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



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



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



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

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est globalement moins sévère que celui publié dans le corps principal de ce rapport mais ne remet pas en cause les observations préalablement effectuées. Tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ pour le Pb et l'As (sauf L5 avec une valeur dans l'intervalle $[-3;3]$ qui est donc acceptable). Pour le Cd, tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ sauf le laboratoire L4 avec deux valeurs dans l'intervalle $[-3;3]$ ce qui est là aussi acceptable. Pour le Ni, tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ sauf le laboratoire L8 avec 4 valeurs dans l'intervalle $[2;3]$.

Bien que les méthodes d'analyses (GFAAS ou ICP-MS) et de minéralisations (four micro-onde ou digestion en milieu ouvert) mises en œuvre ne semblent pas être systématiquement en cause, il 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).