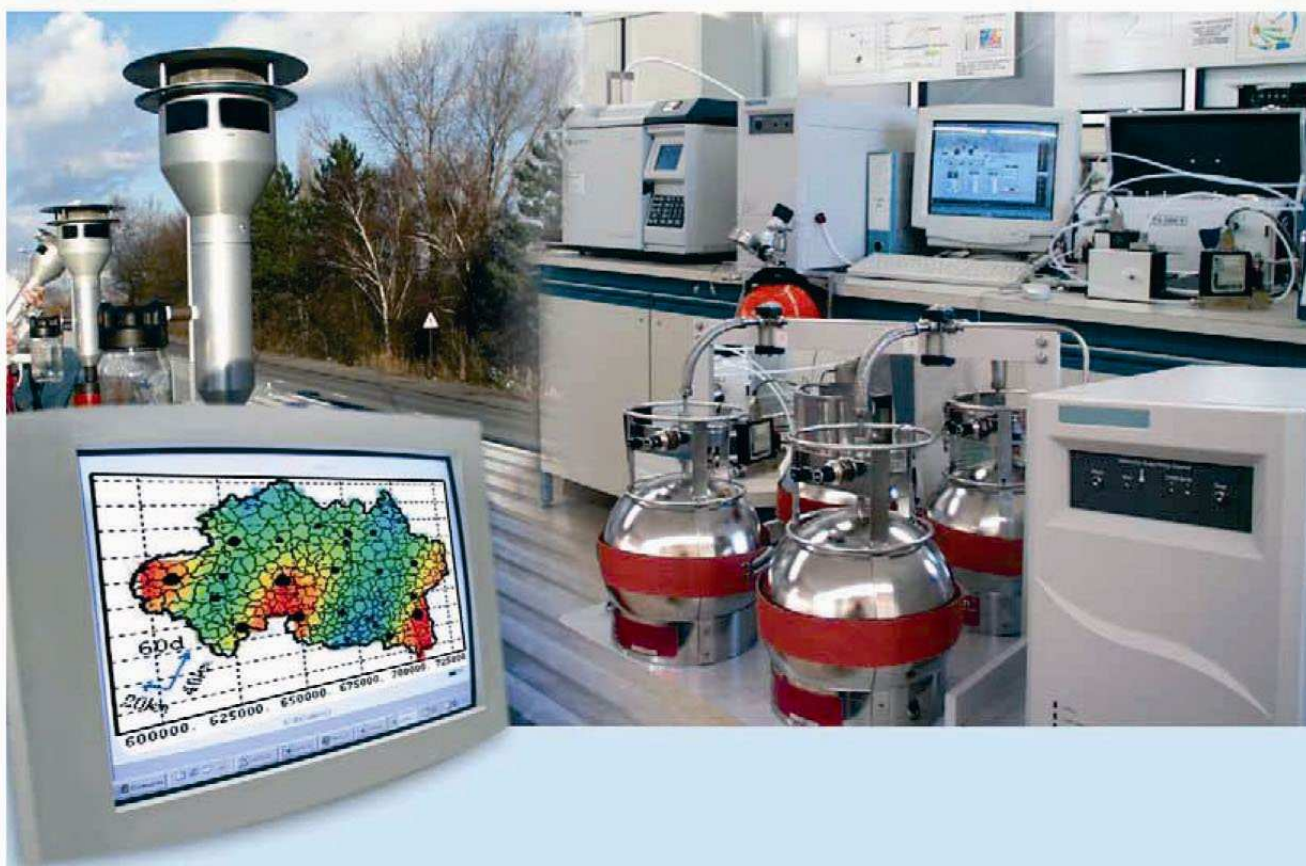




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

Laurent ALLEMAN, Guillaume LABARRAQUE

Novembre 2005



Ecole d'Ingénieurs
Centre de Recherche

**Mines
de Douai**



LNE

Le progrès, une passion à partager



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREMBULE

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, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**PRELEVEMENT ET ANALYSE DES
METAUX DANS LES PARTICULES EN
SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT**

Laurent ALLEMAN
avec la collaboration technique de
Bruno MALET

Novembre 2005

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

**PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX
DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION
DANS L'AIR AMBIANT**

**Guillaume LABARRAQUE
Caroline OSTER
Cédric RIVIER
Tatiana MACÉ**

Novembre 2005

SOMMAIRE

Résumé	2
Introduction	4
1 Transmission de Connaissances	5
2 Filtres vierges	5
2.1 Contrôle des filtres	5
2.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz	5
2.3 Veille des filtres du marché.....	6
3 Exercice de comparaison inter-laboratoires	7
3.1 Principe	7
3.2 Choix du site de prélèvement	8
3.3 Prélèvement sur filtres en quartz avec tête de prélèvement à 16.9L/mn.....	8
3.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés.....	10
3.5 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour la solution étalon.....	11
3.6 Conclusion	12
4 Application de la norme EN 14902 à de nouveaux métaux (V, Cr, Cu, Mn, Tl, Sb, Zn)	14
4.1 Essais sur filtres vierges et sur matériel de référence.....	14
5 Analyses par PIXE (PROTON INDUCED X-RAY EMISSION).....	16
5.1 Rappel des résultats de 2003 et 2004.....	16
Conclusions et perspectives.....	17
 Annexe 1 : Rapport de la comparaison inter-laboratoires	 19

RESUME 2005

Etude suivie par : Laurent ALLEMAN (☎ 03 27 71 26 24)
et Guillaume LABARRAQUE (☎ 01 40 43 37 12)

**PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES
PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT**

La mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb dans l'aérosol atmosphérique a débuté au plan national en 1999 avec la participation de cinq Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air. Depuis, cette mesure est appliquée par la plupart des AASQA de façon continue ou ponctuelle.

Dans ce cadre, et en préparation de l'application de la 4^{ième} directive fille européenne imposant la surveillance de As, Cd et Ni dans les particules, les objectifs de l'Ecole des Mines sont d'assurer un rôle de conseil auprès des AASQA, de procéder à des opérations visant à garantir la qualité des résultats, et de réaliser une veille technologique sur les méthodes de prélèvement et sur les nouvelles techniques analytiques susceptibles d'optimiser les coûts.

Durant l'année 2005, les travaux réalisés ont porté principalement sur les actions suivantes visant à garantir la qualité et l'homogénéité des mesures à l'échelle nationale :

- Fourniture de filtres vierges. Nous commandons par lots, des filtres en fibre de quartz, et contrôlons leurs caractéristiques chimiques, avant de les redistribuer aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2005, 4020 filtres en quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 21 AASQA différentes. En parallèle, nous étudions les filtres présents sur le marché de manière à pouvoir pallier un éventuel manquement de la part de nos principaux fournisseurs. Des tests sur des filtres en PVC (Pall) ont permis de montrer leur adéquation pour des échantillonnages de courte durée (< 3 jours).
- Extension de la gamme des métaux analysable en appliquant à de nouveaux métaux (V, Cu, Mn, Cr, Tl, Sb et Zn) la norme EN 14902 stricto sensu, récemment développé pour le Ni, As, Cd et Pb sur différents types de filtres. Les résultats ont montré que V, Cu, Mn, Sb, Tl et Co ne posent pas de difficultés majeurs tant en terme de taux de recouvrement, que de blancs ou de limite de détection et cela quel que soit le type de filtre testé. Le Zn présente parfois de forts niveaux de concentrations sur certains types de filtres nécessitant un choix judicieux au préalable. Seul le Cr présente des difficultés d'extraction quantitative (taux de recouvrement de 25%) en appliquant la norme EN 14902, imposant de faire évoluer la technique de minéralisation préconisée.
- Organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires. Nous avons mis au point une méthode qui nous permet de distribuer quatre séries de 10 filtres empoussiérés équivalents pour la réalisation d'exercices de comparaison. Cette année, 9 laboratoires indépendants, prestataires de service auprès des AASQA, ont

participé à cet exercice : le Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), les Laboratoires Départementaux des Pyrénées-Atlantiques (Lagor), le Laboratoire Départemental d'Analyses de la Drôme (Valence), l'UMEG (Allemagne) et le Centre Commun d'Analyses de La Rochelle. 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. 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) a également été introduite dans l'exercice d'intercomparaison de 2005 afin de discriminer les erreurs liées à l'analyse proprement dite de celles liées à la phase de minéralisation.

Les résultats des laboratoires sont globalement positifs. Malgré les faibles teneurs contenues sur les filtres empoussiérés, six laboratoires sur dix analysent les quatre métaux présents dans les échantillons impactés sur filtres et respectent les objectifs de qualité (40 % d'incertitude pour As, Cd et Ni et 25 % pour Pb) fixés par la directive européenne pour un niveau de concentration équivalent aux valeurs cibles (Cd, As, Ni) et à la valeur limite (Pb). Trois autres laboratoires respectent ces mêmes critères de qualité pour deux ou trois éléments. Enfin, un laboratoire a présenté un résultat non satisfaisant et/ou non détecté pour trois éléments et pour au moins un des quatre échantillons analysés. Deux raisons expliquent pourquoi ces critères ne sont pas respectés pour certains éléments : soit l'élément n'a pas été détecté ou quantifié, soit la valeur obtenue sort de la gamme d'acceptation du Z-score. Il faut noter que cinq laboratoires ayant participé aux trois exercices d'intercomparaison en 2003, 2004 et 2005 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 pour la solution étalon montrent que la dispersion des résultats sur les 4 métaux se situe dans des intervalles inférieurs à 20 % pour la majorité des laboratoires ou inférieurs à 30 % pour les autres et indiquent l'absence de biais systématique pour les 4 éléments.

PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

Dans le cadre d'une modification de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de nouveaux polluants. La quatrième directive fille rend obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni venant s'ajouter à celle du Pb dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant une méthode de référence CEN (EN 14902) ou suivant une méthode démontrée équivalente à cette méthode.

Suite à une opération pilote initiée par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) en 1999, la surveillance des métaux en France a pris de l'ampleur et est actuellement réalisée par la majorité des AASQA, pour des mesures fixes ou ponctuelles.

Dans ce cadre, le rôle de l'Ecole des Mines de Douai (EMD) évolue de travaux métrologiques (test et mise au point de méthodes de mesure) vers des travaux visant à assurer l'homogénéité et la justesse des mesures réalisées par l'ensemble des AASQA (conseils aux réseaux, test et distribution de filtres vierges en fibre de quartz, élaboration de filtres de comparaison).

Ces travaux se développent en 2005 sous les formes suivantes :

- la transmission de connaissances auprès des AASQA et des laboratoires associés,
- la distribution de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée,
- l'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires en collaboration avec le LNE,
- des test d'extension de la norme EN 14902 à de nouveaux métaux déjà suivis au niveau des émissions (V, Cr, Cu, Mn, Tl, Sb, Zn), dans un souci de prospective.

1 TRANSMISSION DE CONNAISSANCES

Depuis 1999, début du programme pilote français, grâce aux collaborations que nous avons eues avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés au sein de l'EMD et à notre participation au groupe de travail européen chargé de rédiger une méthode normalisée CEN, nous avons acquis une expérience pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques. Une partie de notre travail consiste à présent à transférer notre expérience vers les AASQA. Ce partage se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriers avec les AASQA,
- à travers une aide apportée aux AASQA pour choisir un laboratoire. Un questionnaire (LCSQA 2004, annexe 1) et une procédure ont été rédigés à cet effet (LCSQA 2004, annexe 2) en 2004
- de façon plus générale, par la rédaction de notes concernant les procédures de prélèvement (LCSQA 2004, annexe 3) et d'analyse (LCSQA 2004, annexe 4) ou encore les problèmes rencontrés, comme celui de l'analyse de Ni (LCSQA 2004, annexe 5).

2 FILTRES VIERGES

Les particules sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour analyse. La qualité des filtres est un facteur important de la méthode de mesure. Les filtres contiennent généralement des teneurs en métaux cibles qui peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement important pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants peuvent être plus importantes que les teneurs prélevées dans l'air ambiant. Le rôle de l'EMD dans le choix des filtres se décline suivant deux actions : le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz ; une veille des filtres existants sur le marché.

2.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse que la qualité des filtres est homogène dans un même lot de fabrication, les filtres utilisés fréquemment (notamment ceux qui sont distribués aux AASQA) sont achetés par lots de fabrication (généralement 1500 ou 2000 filtres). Des contrôles sont réalisés avant l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres.

Ces contrôles sont effectués en prélevant de façon aléatoire un minimum de sept filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant notre procédure classique d'analyse : extraction par minéralisateur micro-ondes en milieu $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ puis analyse par ICP-MS selon le projet de norme EN 14902.

2.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

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.

Dans le courant de l'année 2005, nous avons distribué 4020 filtres auprès de 21 AASQA provenant de la marque Whatman (2 lots de fabrication) et de la marque Pall (1 lot de fabrication). Les teneurs extraites de ces filtres sont rappelées, par lot de fabrication, dans les tableaux ci-après. Sont indiquées la teneur moyenne mesurée dans les filtres, la limite de détection de la technique analytique et la limite de détection de la méthode. Ce dernier indicateur est calculé sur la base de trois fois

l'écart type sur la moyenne des résultats d'analyse des filtres vierges. Il reflète principalement les variations des teneurs élémentaires induites par les filtres.

Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA- lot E1479416

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,9	0,1	20,3	9,9
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	0,5	0,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	1,6	0,2	11,7	16,7

Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot F1674500

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	5,9	0,1	24,8	7,8
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	0,5	0,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,7	7	40	7,4

Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 54799

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD _{techn}	< LD _{techn}	4,8	2,1
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	0,5	0,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	7,3	3,5

La limite de détection méthodologique (LD_{méth.}) et la limite de détection technique (LD_{techn.}) sont calculées à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges et de dix blancs d'acide respectivement suivant la formule : $LD = 3 \sigma$

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

Les concentrations en d'autres métaux (V, Mn, Cu, Cr, Ti, Sb, Co et Zn) mesurées sur les filtres vierges sont également disponibles, à titre indicatif, sur simple demande de la part des AASQA.

2.3 Veille des filtres du marché

Afin de pallier les aléas tels que la dégradation de la qualité d'un modèle de filtres (comme cela s'est produit par le passé), nous poursuivons nos investigations dans la recherche de filtres alternatifs. Un nouveau modèle de filtres en PVC fabriqués par Pall (modèle GLA-5000, taille de pores 5 μm , rétention de 99,94% pour des particules de 0,3 μm , conforme à la EN 12341) avait commencé à être testé en 2004. Le tableau ci-après montre les concentrations métalliques mesurées pour ces filtres.

Tableau 4 : Filtres vierges en PVC (Pall) - lot 66468

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD _{techn}	0,9	5,2	0,7
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	0,5	0,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,6	8,0	1,6

L'avantage de ces filtres est de présenter des teneurs métalliques basses pour l'ensemble des éléments qui nous intéressent.

Ils ont été testés avec succès pour leur capacité à résister au colmatage sur une durée de trois jours sur un site urbain de fond à l'aide d'un Partisol Spéciation 2300. Pour valider son utilisation en conditions réelles, nous avons effectué cette année un échantillonnage de particules prélevés sur trois séries de 4 filtres en semi-parallèle pendant 3 jours et pour un volume d'air total de 71 m³. Le problème éventuellement rencontré est lié au fait que le filtre en PVC, matériau inerte, n'est pas mis en solution lors de l'attaque acide et pourrait, en se recroquevillant, emprisonner les particules prélevées, empêchant leur minéralisation. Les filtres ont été minéralisés au four micro-onde en milieu fermé et dans une solution d'acide nitrique puis analysé par ICP-MS selon la norme EN 14902. Les résultats présentés ci-dessous donnent la moyenne, le coefficient de variation et la répétabilité calculée avec l'écart type des concentrations élargi par un coefficient de student bilatéral avec un risque $\alpha = 5\%$.

Tableau 5 : Moyenne et répétabilité de l'analyse de 12 filtres impactés en PVC

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Concentration ambiante (ng/m³)</i>	0,32	0,19	0,92	8,7
<i>Moyenne (ng/filtre)</i>	22,6	13,8	65,3	616
<i>Coefficient de variation (%)</i>	5,8	12,7	5,6	6,1
<i>Répétabilité (ng/filtre)</i>	2,9	3,9	8,0	82,1

L'homogénéité des mesures sur ces 3 séries de 4 filtres est satisfaisante au regard des faibles concentrations en métaux récoltés et de précédant tests de répétabilité sur des filtres en quartz ou en nitrate de cellulose (rapport LCSQA 2003 et 2004).

Ce type de filtre en PVC (GLA-5000, Pall) est donc techniquement et économiquement (prix inférieur de moitié par rapport à des filtres Téflon Zefluor) un bon candidat pour les prélèvements de courtes durées (1 à 3 jours maximum) en vue de l'analyse des 4 métaux réglementés dans les particules de l'air ambiant.

3 EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES

Du fait du nombre de laboratoires (plus de dix), réalisant des analyses de métaux pour les AASQA en France, il est important de contrôler la qualité de leurs mesures afin de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus au niveau national. Des tests sont déjà réalisés au cas par cas à travers l'analyse de filtres vierges et de matériaux certifiés de référence (MCR). Ces contrôles voient leurs limites :

- il est très facile pour un laboratoire de se procurer le certificat d'analyse du MCR (il n'en existe que deux sur le marché actuellement),
- le MCR se trouve sous forme de poudre en vrac et non de poussières impactées sur un filtre, limitant son intérêt pour juger de l'efficacité de la méthode de mise en solution sur un échantillon de particules prélevées sur filtre.

Pour pallier ces difficultés, nous avons organisé, pour la troisième année consécutive, un exercice de comparaison inter-laboratoires.

3.1 Principe

La difficulté de l'opération réside dans l'obtention de filtres équivalents, chargés avec des particules environnementales. 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 entre les quantités de poussières prélevées sur chaque filtre. Notre étude, plus

modestement, consiste à prélever douze filtres en parallèle dans le but, non pas de fabriquer un MCR, mais de les utiliser pour des comparaisons inter-laboratoires.

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

- La première se déroule avant 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.

3.2 Choix du site de prélèvement

Les enseignements sur le choix du site de prélèvement obtenus lors des deux premiers exercices de comparaison en 2003 et 2004 avaient été les suivants:

La quantité de métaux prélevée sur les filtres, bien que représentative d'un échantillon hebdomadaire en site urbain, est assez faible. Par conséquent, elle est éloignée des valeurs limites et valeurs cibles des directives européennes à surveiller dans un cadre strictement réglementaire.

Un essai en 2004 avait été tenté pour fournir des filtres chargés avec des quantités de métaux plus importantes. Pour cela, nous avons déplacé notre préleveur de son site urbain de fond (Douai) vers un site industriel (Dunkerque) où nous attendions des concentrations métalliques élevées. Nous avons réalisé quatre séries de prélèvements que nous avons analysées dans leur intégralité pour contrôler l'homogénéité des filtres ainsi produits.

Les concentrations mesurées sur le site industriel étaient effectivement plus élevées que sur le site urbain de fond (un facteur 5 à 10). Par contre, nous avons observé un manque d'homogénéité entre les groupes de prélèvement. Il est probable que, sur le site industriel, l'hypothèse de stabilité de la composition et de la teneur des aérosols au cours du temps n'était pas remplie, induisant des différences de teneurs métalliques entre les filtres qui ne sont pas prélevés strictement en parallèle.

3.3 Prélèvement sur filtres en quartz avec tête de prélèvement à 16.9L/mn

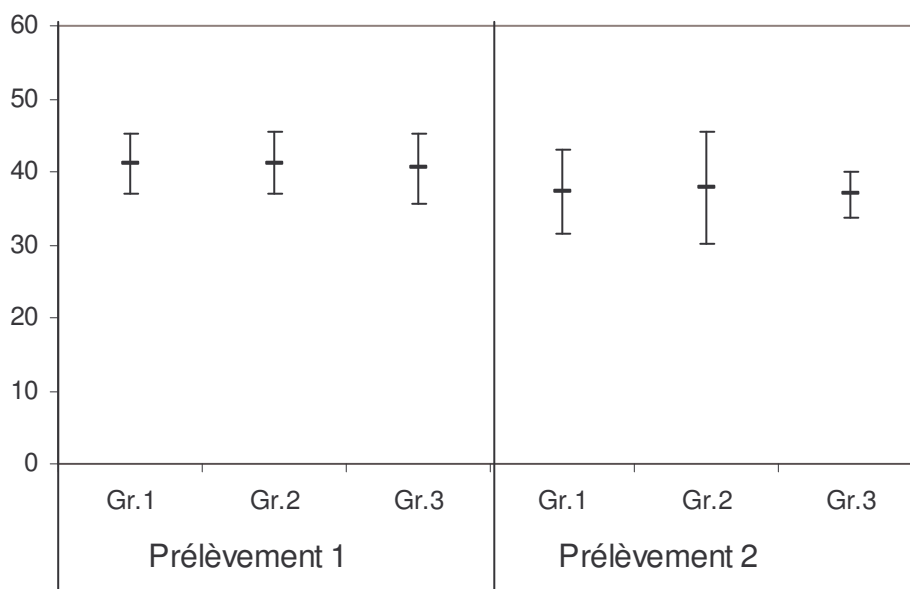
En 2005, afin d'obtenir des quantités plus importantes de métaux sur les filtres, nous avons opté pour une augmentation du débit d'air au niveau de la tête du préleveur tout en restant sur un site urbain de fond (Douai). Nous avons remplacé les têtes de prélèvement de 10L/mn par des têtes à 16.9L/mn. Nous avons effectué deux prélèvements de 7 jours (environ 170 m³) d'air afin de contrôler l'homogénéité des concentrations métalliques entre filtres d'un même prélèvement.

D'autre part, notre choix de support de prélèvement s'est porté sur des filtres en fibres de quartz QAT-UP de la société Pall (revendeur exclusif VWR) dont les

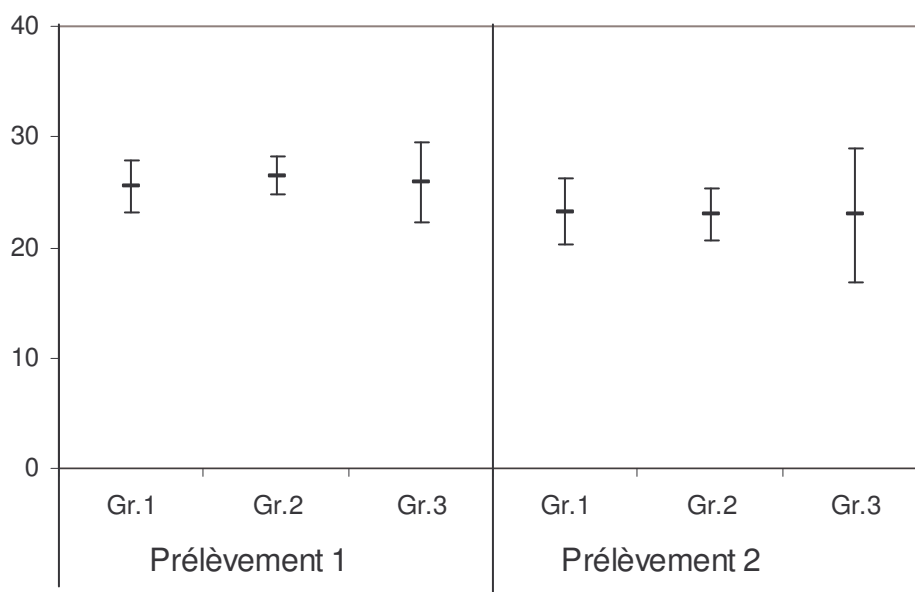
niveaux de blancs sont inférieurs et plus reproductibles que ceux des Whatman QMA utilisés jusqu'à présent (voir paragraphe 2.2).

Nous avons calculé les concentrations moyennes et la répétabilité associée à chaque groupe de filtres. La répétabilité a été estimée en calculant l'écart type, puis en élargissant avec un coefficient de Student bilatéral avec un risque $\alpha = 5\%$.

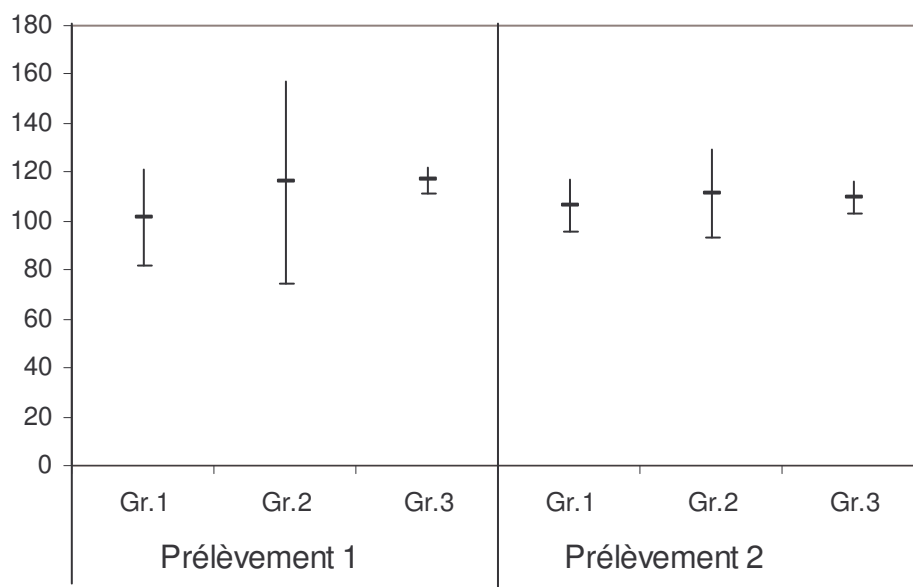
Les graphiques 1 à 4 représentent les moyennes obtenues (traits horizontaux) ainsi que les répétabilités (moustaches). Dans tous les cas, les domaines de répétabilité se recouvrent. Il n'y a pas de différence statistiquement représentative entre les groupes de prélèvement. L'échantillonnage séquentiel avec une tête de prélèvement 16.9L/mn ne semble donc pas nuire à l'homogénéité des échantillons.



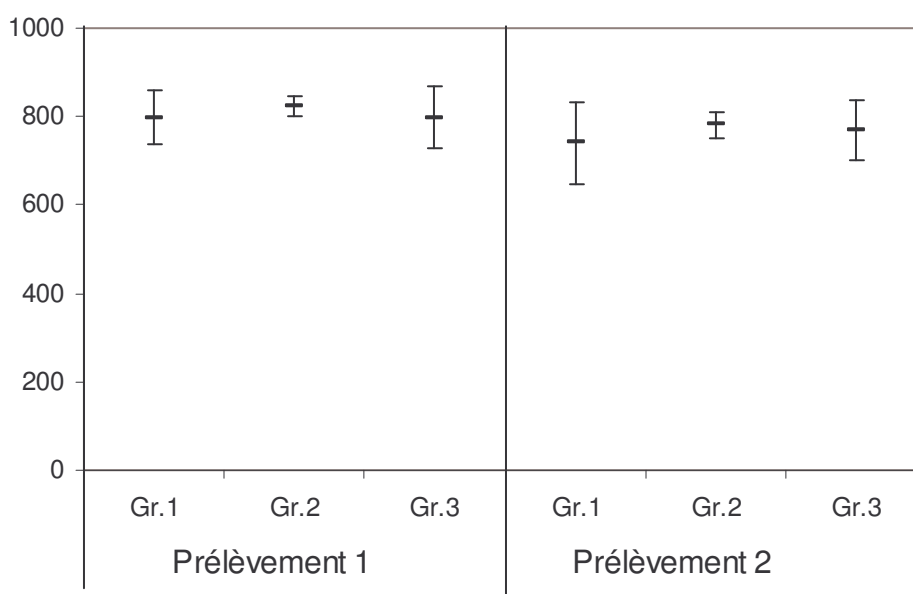
Graphique 1 : Moyennes et répétabilités par groupe de prélèvement des concentrations en As sur filtre Quartz QAT-UP



Graphique 2 : Moyennes et répétabilités par groupe de prélèvement des concentrations en Cd sur filtre Quartz QAT-UP



Graphique 3 : Moyennes et répétabilités par groupe de prélèvement des concentrations en Ni sur filtre Quartz QAT-UP



Graphique 4 : Moyennes et répétabilités par groupe de prélèvement des concentrations en Pb sur filtre Quartz QAT-UP

3.4 Exercice de comparaison inter-laboratoires sur filtres impactés

En 2005, 9 laboratoires d'analyse, prestataires de services, ont participé à cette inter-comparaison : le Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), Les Laboratoires Départementaux des Pyrénées-Atlantiques (Lagor), Le Laboratoire Départemental d'Analyses de la Drôme (Valence), L'UMEG (Allemagne) et Le Centre Commun d'Analyses de La Rochelle.

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

Le laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai constitue le dixième laboratoire ayant participé à l'exercice.

Chaque laboratoire a analysé quatre filtres impactés, deux filtres vierges ainsi qu'une solution étalon produite à partir de filtres chargés de particules fournis par l'EMD puis minéralisés et analysés précisément par le LNE.

Sur l'ensemble des laboratoires ayant participé, deux 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 acide nitrique / peroxyde d'hydrogène et analyse par ICP-MS ou absorption atomique four. Quatre ont utilisé les techniques de référence, mais un mélange acide différent de celui de la future norme (acide nitrique seul ou mélange acides nitrique et fluorhydrique). Trois laboratoires ont effectué les attaques sur plaque chauffante avec un mélange d'acide variable et les analyses selon la norme CEN. Enfin, un laboratoire a réalisé la minéralisation selon la norme CEN mais effectué l'analyse par ICP-AES qui n'est pas préconisé.

Les résultats sont présentés dans le rapport ci-joint en annexe. A l'issue de l'exercice, ce rapport a été distribué à l'ensemble des participants, ainsi qu'aux AASQA travaillant avec eux.

- Les résultats de cet exercice sur les filtres impactés sont positifs. Malgré les faibles teneurs contenues dans les échantillons, six laboratoires sur dix analysent les quatre métaux présents dans les échantillons et respectent les objectifs de qualité (40 % d'incertitude pour As, Cd et Ni et 25 % pour Pb) fixés par la directive pour un niveau de concentration équivalent aux valeurs cibles de Cd, As et Ni et à la valeur limite de Pb. Trois autres laboratoires respectent ces mêmes critères de qualité pour 2 ou 3 éléments. Enfin, un laboratoire a présenté un résultat non satisfaisant et/ou non détecté pour trois éléments et pour au moins un des quatre échantillons analysés.
- Les raisons du non respect de ces critères pour certains éléments sont diverses : soit l'élément n'a pas été détecté ou quantifié (inférieur à la limite de détection fournie par le laboratoire), soit la valeur analysée sort de la gamme d'acceptation du Z-score [-3 ; 3].
- Les problèmes rencontrés par certains laboratoires ne semblent pas systématiquement liés aux différents protocoles de minéralisation (mélanges de réactifs et choix de la technique de chauffage) ou aux techniques d'analyses utilisées. Toutefois, l'utilisation de HF accroît les niveaux de blanc (notamment pour le Ni), ce qui augmente la limite de détection méthodologique. La maîtrise des contaminations et des outils analytiques restent donc déterminant dans la mesure de métaux à l'état de trace, quelle que soit la méthode utilisée.

3.5 Exercice de comparaison inter-laboratoires pour la solution étalon

Cette année, nous avons ajouté à l'exercice, l'analyse en aveugle d'une solution certifiée en As, Cd, Ni et Pb produite en collaboration avec le LNE afin de distinguer l'étape de minéralisation de l'étape d'analyse proprement dite de l'inter-comparaison.

LCSQA – Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement

LCSQA – Laboratoire national de métrologie et d'essais

Cette solution a été produite à partir de particules collectées par l'EMD sur 11 filtres en fibre de quartz (QAT-UP). Un 12^{ème} filtre prélevé en parallèle a préalablement permis d'estimer la concentration en métaux contenu sur les 11 filtres impactés. Ces filtres ont ensuite été envoyés au LNE pour minéralisation par micro-ondes en système clos puis analyse par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajout dosés (As) par ICP-MS.

Deux flacons de 30 ml en HDPE contenant le minéralisât des filtres avec les 4 métaux requis, dans des gammes de concentration proches de celles habituellement analysées, ont été transmis aux laboratoires. Un des flacons a ensuite été retourné au LNE pour être analysé à nouveau comme témoin de la bonne conservation des échantillons durant le transport et le stockage.

Les résultats obtenus sont résumés dans le rapport ci-joint en annexe.

Cette intercomparaison dont l'objectif était d'évaluer l'incertitude liée uniquement à la méthode d'analyse à partir d'une solution certifiée 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 :

- La dispersion des résultats reste inférieure à 30% relatif pour l'ensemble des laboratoires quels que soit les éléments dosés. Elle est même inférieure à 20% pour la plupart des laboratoires sauf pour certains éléments : L1 (Pb), L2 (les 4 métaux), L3 et L8 (As), L7 et L9 (Ni). Ceci est acceptable dans le cas de l'As, du Cd et du Ni, compte tenu de leurs faibles teneurs. En revanche, pour le Pb dont la teneur est plus élevée, une dispersion supérieure à 20% peut être qualifiée de trop importante.
- La valeur assignée, moyenne robuste des laboratoires, est en bon accord avec les valeurs de référence fournies par le LNE. Les écart normalisés, test de justesse, sont tous inférieurs à 2 pour les quatre éléments analysés ce qui indique l'absence de biais.
- Il est difficile d'identifier un effet lié à la technique instrumentale d'analyse utilisée, car le nombre de laboratoires est faible avec de surcroît un fort pourcentage de laboratoires mettant en œuvre la spectrométrie de masse ICP/MS.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude en se plaçant sur des sites de prélèvements de poussières atmosphériques plus chargés de manière à se trouver proche des seuils critiques de la directive européenne. Des études précédentes ont cependant démontré des problèmes d'homogénéité liés à la proximité des sources pour la fabrication de filtres équivalents utilisés pour ces intercomparaisons (LCSQA 2003). Par ailleurs, lors de prochaines campagnes, il conviendra de s'assurer de l'homogénéité des protocoles analytiques des laboratoires permettant de fournir des incertitudes associées à leurs mesures sur solutions standards.

3.6 Conclusion

Le tableau 6 reprend l'ensemble des résultats de l'intercomparaison 2005 obtenus sur les filtres impactés et sur la solution étalon

Tableau 6 : Résultats de l'intercomparaison 2006 sur filtres et sur solution étalon

Laboratoires	Z-scores pour tests sur filtres				Dispersion relative sur solution étalon			
	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb	As	Cd	Ni	Pb
L1	0.6	0.8	0.9	0.6	4%	+2,5 %	-12%	-25%
L2	0.1	0.6	3.8	1.2	-30%	-25%	-29%	-24%
L3	5.8	3.6	1.3	4	28%	18%	3%	14%
L4	0.1	0.5	0.1	0.9	6%	12%	-2%	9%
L5	12.7	0.2	284	0.6	-10%	-3%	-11%	-6%
L6	2.2	0	0.5	0.1	-10%	-0,2 %	12%	5%
L7	1.2	0.5	0.5	0.3	12%	20%	-25%	4%
L8	*	1.2	1.1	0.4	30%	9%	-16%	4%
L9	0.2	0.3	1.1	0.1	10%	15%	-31%	6%
L10	0.2	0.2	0.2	0.2	-7%	4%	-5%	5%

* pas de données fournies par le laboratoire

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 de la solution étalon est de 20%.

Certains laboratoires présentant des dispersions importantes (soulignés) par rapport à l'ensemble des résultats pour l'analyse des filtres impactés (L2, L3 et L8) font apparaître également des difficultés analytiques. Le laboratoire L5 a par contre obtenu de bon résultats analytiques mais fait apparaître des difficultés pour l'analyse des filtres impactés suggérant un problème au niveau de la minéralisation (As et Ni).

Inversement, certains laboratoires (L1, L7 et L9) répondent aux critères de qualité pour l'analyse des métaux sur filtres impactés mais présentent une dispersion plus importante pour certains éléments au niveau de l'analyse proprement dite (sur solution certifiée). Cela pourrait suggérer soit des difficultés analytiques passagères, soit un problème de limite de détection lié aux très faibles concentrations à mesurer dans la solution certifiée.

Les laboratoires L4, L6 et L10 obtiennent des résultats en accords avec les critères de qualités pour les analyses sur filtres et sur solution étalon pour les 4 métaux analysés.

Les résultats obtenus par la majorité des laboratoires conduisent à des dispersions:

- inférieur 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),

- inférieur à 20% pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb dans le cas de l'analyse des solutions certifiées (évaluation de la capacité d'analyse des laboratoires).

Ces résultats montrent que la source d'incertitude sur la mesure de l'As, Cd, Ni et Pb impactés sur les filtres, résulte indifféremment de la méthode d'analyse ou de la procédure de mise en solution mise en œuvre au laboratoire.

4 APPLICATION DE LA NORME EN 14902 À DE NOUVEAUX MÉTAUX (V, CR, CU, MN, TL, SB, ZN)

Dans un souci de prospective, nous avons cherché à étendre la gamme des métaux analysable en appliquant à de nouveaux métaux (V, Cu, Mn, Cr, Tl, Sb et Zn) la norme EN 14902 stricto sensu. En effet, les AASQA exercent une surveillance envers les gros émetteurs des éléments As, Cd, Ni et Pb, que sont les industries et expriment le désir de suivre de nouveaux métaux traceurs des industries ciblées et potentiellement toxiques. Cette extension a notamment pour objectif de commencer à accumuler des données sur une gamme plus large d'éléments, déjà surveillés chez nos voisins européens, ou dans le suivi des émissions industrielles et donc, susceptibles d'être introduits dans la réglementation en cas d'évolution des directives européennes. Le Fe, un moment pressentie, a été finalement écarté du fait des nombreuses interférences poly-atomiques (ArO) qu'il subit en ICP-MS, technique la plus répandue pour ce type d'analyse.

4.1 Essais sur filtres vierges et sur matériel de référence

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

Tableau 7 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 54799

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

Tableau 8 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA- lot F1801682

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

Tableau 9 : Filtres vierges Pall en Téflon Zefluor (2µm)

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

Tableau 10 :Taux de recouvrement sur matériau de référence NIST 1648

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

Les résultats montrent que V, Cu, Mn et Sb ne posent pas de difficultés tant en terme de taux de recouvrement, que de blancs ou de limite de détection et cela quel que soit le type de filtre testé.

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

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

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

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

5 ANALYSES PAR PIXE (PROTON INDUCED X-RAY EMISSION)

Les techniques d'analyse d'échantillons sous forme liquide (Absorption atomique Four, ICP-MS) possèdent des limites de détection très basses et sont donc les plus appropriées pour la mesure des métaux dans les particules atmosphériques. Elles nécessitent un travail important de préparation de l'échantillon qui entraîne des coûts élevés ainsi qu'un risque de contamination ou de perte d'échantillons.

Les techniques permettant d'analyser directement les échantillons sous forme solide sont encore peu utilisées en Europe. Le principal obstacle à leur développement est un manque de sensibilité. Nous réalisons une veille technologique afin de surveiller si de nouvelles perspectives apparaissent au niveau de l'instrumentation d'analyse physique. En 2003 et 2004, nous avons effectué des essais comparatifs entre ICP-MS et PIXE dont les premiers résultats encourageants méritent d'être approfondis.

En 2005, nous n'avons pas effectué de nouveaux essais pour différentes raisons. L'appareillage pour la mesure en PIXE était peu disponible en 2005. De plus, le laboratoire en charge des analyses par PIXE a reçu en fin d'année un nouvel accélérateur qui devrait permettre d'améliorer la sensibilité de cette technique. Nous prévoyons d'effectuer de nouveaux essais comparatifs en 2006.

Enfin, le choix du filtre pour l'analyse par PIXE est limité (polycarbonate, nitrate de cellulose) et présente un risque de colmatage au delà d'une certaine quantité de poussière impactée qui réduit en partie l'intérêt de cette méthode.

5.1 Rappel des résultats de 2003 et 2004

Trois séries en 2003 et quatre séries en 2004 de quatre filtres en nitrate de cellulose (deux pour l'analyse PIXE et deux pour l'analyse ICP-MS) ont été prélevées en parallèle à l'aide d'un préleveur Speciation 2300 fabriqué par Rupprecht et Patashnick. La durée des prélèvements était de 24 h, représentant 14,4 m³ en 2003 et de deux semaines pour un volume d'environ 200 m³ en 2004.

La conclusion générale de ces tests en 2003 et 2004 était l'adéquation entre les mesures PIXE et ICP-MS, mais aussi la difficulté d'obtenir des échantillons avec des quantités de métaux suffisantes pour réaliser une comparaison fiable pour As, Cd et Ni. La répétabilité individuelle de chacune des techniques est satisfaisante pour tous les éléments (à l'exception de certains points aberrants en PIXE) mais la comparaison entre les deux fait apparaître des divergences parfois non négligeables (notamment pour l'As et Ni). Cependant, les mesures de Ni présentent des recouvrements convenables par rapport à la limite de détection des deux méthodes.

Le dilemme lié au choix de la membrane qui doit être à la fois adaptée au prélèvement des particules atmosphérique (norme EN 12341) et à l'analyse par PIXE persiste malgré les progrès accomplis. En effet, la structure des filtres en fibre de quartz présente une épaisseur relativement importante, et les ions formant le faisceau incident sont complètement arrêtés dans cette matrice. Il se crée un rayonnement X de « freinage » continue qui se traduit sur le spectre par un bruit de fond qui s'ajoute au signal des rayonnements X émis par les atomes de la cible. Ce phénomène détériore le rapport signal/bruit et dégrade donc de façon rédhibitoire la sensibilité de la mesure et les limites de détection obtenues.

L'augmentation de la quantité de particules récoltées (200m³ d'air filtré) correspondant au cas de figure le plus souvent rencontré par les AASQA, a permis de détecter tous les éléments désirés au PIXE avec des écarts entre les techniques analytiques inférieures à 22% pour le Ni, Pb et Cd mais de 31% pour l'As. D'autres améliorations au niveau du prélèvement et de l'analyse par PIXE peuvent encore être apportées afin d'atteindre les critères de qualité (précision, justesse, et reproductibilité) requis dans le cadre de la norme européenne sur les métaux. Ces évolutions permettraient alors de répondre aux directives cadre (96/62/EC) et fille (1999/30/EC) ainsi que la norme EN 14902 pour les analyses de ces métaux dans les aérosols.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques sont maintenant analysés en routine par les AASQA. Nos actions, en 2005, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats à travers :

- le contrôle et la distribution de filtres pour le prélèvement,
- l'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires en collaboration avec le LNE.
- L'extension à d'autres métaux de la norme EN 14902 en vue d'un éventuel élargissement de son application

Ces actions sont parallèles à la mesure effectuée par les AASQA et nécessitent un suivi dans le temps.

La première, déjà effective depuis quatre ans semble confortée par l'intérêt croissant que lui portent les AASQA (4020 filtres distribués en 2005).

L'exercice de comparaison a été réalisé avec succès pour la troisième année consécutive, démontrant une bonne maîtrise tant au niveau de la mise en solution des métaux (test sur particules impactés sur filtres) que de la procédure analytique (test sur solution étalon). Cinq laboratoires ayant participé aux trois exercices d'intercomparaison en 2003, 2004 et 2005 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. Nous proposons de réinvestir les enseignements de cet exercice en le répétant à intervalles réguliers dans le futur. Cela permettra un contrôle des résultats des laboratoires d'analyse dans le temps et donnera l'opportunité à de nouveaux laboratoires candidats de faire leurs preuves.

L'extension de la gamme des métaux (V, Cu, Mn, Cr, Tl, Sb et Zn) analysés en appliquant la norme EN 14902 sur différents types de filtres a mis en évidence que les éléments V, Cu, Mn, Sb, Tl et Co ne posent pas de difficultés majeures (taux de recouvrement, blancs ou de limite de détection) quel que soit le type de filtre testé. Certains filtres possèdent cependant des niveaux de concentrations en Zn élevés. Le Cr présente des difficultés d'extraction quantitative (taux de recouvrement de seulement 25%) en appliquant la norme EN 14902, impliquant de faire évoluer la technique de minéralisation préconisée pour cet élément.

Des axes de développement peuvent donc être envisagés, à savoir :

- Continuer les efforts engagés dans la recherche d'une technique d'analyse ne nécessitant pas de préparation des échantillons et permettant de réduire les coûts d'analyse, problème majeur pour les AASQA. Les techniques de mesure actuellement disponibles sur le marché ne permettent pas pour l'instant de développer une telle méthode et les laboratoires prestataires de service n'investissent pas à ce niveau. Toutefois, une veille technologique maintenue sur ce sujet permettra d'en suivre l'évolution et de déterminer si une nouvelle méthode peut convenir alors aux besoins des AASQA.
- Envisager toute évolution technique potentielle tant au niveau analytique que de celui du prélèvement permettant de répondre à une meilleure efficacité en terme de stratégie de surveillance de la qualité de l'air en rapport avec la 4^{ième} directive fille.
- Etudier les difficultés liées à l'extension de la gamme des métaux analysés. Les AASQA exercent naturellement leur surveillance envers les gros émetteurs des éléments As, Cd, Ni et Pb, que sont les industries. Afin d'assurer leurs constats sur la mise en évidence des sources supposées et/ou d'améliorer leur diagnostic sur l'impact sanitaire des rejets industriels, les AASQA émettent le désir de suivre de nouveaux métaux traceurs des industries ciblées et potentiellement toxiques. Cette extension permettrait, en outre, de commencer à accumuler des données sur une gamme plus large d'éléments, déjà surveillés chez nos voisins européens, et susceptibles d'entrer sous le coup de la réglementation en cas d'évolution des directives européennes. Certains métaux (Cr, Zn) présentent des difficultés de minéralisation ou analytiques qu'il serait souhaitable d'approfondir.

ANNEXE : RAPPORT DE LA COMPARAISON



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

Laurent ALLEMAN, Bruno MALET, Benoît HERBIN,
Guillaume LABARRAQUE, Cédric RIVIER

Novembre 2005

Table des matières

1	Introduction	22
2	Préparation des échantillons	22
2.1	Principe de préparation des échantillons.....	22
2.2	Description du système de prélèvement	23
2.3	Validation de la méthode de prélèvement	24
2.3.1	Prélèvements sur filtre en nitrate de cellulose et fibre de quartz.....	24
2.3.2	Prélèvements sur filtres de quartz avec un débit nominal de 16.7L/mn 25	
2.3.3	Conclusion	26
2.4	Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison.....	27
2.5	Filtres pour la solution étalon de l'exercice de comparaison 28	
3	Laboratoires participants	28
3.1	Laboratoire Départemental d'Analyse de la Drôme.....	29
3.2	Carso LSEHL	29
3.3	IANESCO Chimie.....	29
3.4	UMEG	29
3.5	Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris	30
3.6	Laboratoire de Rouen	30
3.7	Laboratoires Départementaux des Pyrénées Atlantiques : .	30
3.8	MicroPolluants Technologie	30
3.9	Centre Commun d'Analyse de la Rochelle	31
3.10	Ecole des Mines de Douai.....	31
4	Résultats de la comparaison	31
4.1	Présentation des résultats sur filtres.....	31
4.1.1	Analyse des filtres vierges	31
4.1.2	Analyse des filtres chargés	32
4.2	Présentation des résultats pour la solution étalon.....	39
4.2.1	Principe des essais	39
4.2.2	Mode opératoire	39
4.2.3	Détermination des valeurs de référence de la solution étalon.....	40
4.2.4	Résultats de la comparaison interlaboratoires	41
4.2.5	Résultat de l'analyse des flacons de « retour »	44
5	Conclusion.....	44
	ANNEXE 1 : Résultats bruts	47
	ANNEXE 2 : Z-score calculé à partir des résultats des laboratoires les plus "expérimentés"	50

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). La première directive fille (1999/30/EC) et la quatrième (2004/107/EC) 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 dénommées 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 mesures réalisées sur un pas de temps plus court. Les directives filles précisent un objectif de qualité à atteindre qui est une incertitude maximale de 25 % pour Pb et de 40 % pour les autres éléments. Cette incertitude est applicable sur une mesure individuelle dans le domaine de concentration des valeurs cibles.

En France, les mesures de métaux sont réalisées par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Généralement, les AASQA réalisent les prélèvements et sous-traitent la préparation des échantillons et leurs analyses à des laboratoires. Actuellement, plus d'une dizaine de laboratoires travaillent avec les AASQA. Afin de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats produits, et à la suite des travaux effectués en 2003 et 2004, un exercice de comparaison inter-laboratoires a été réalisé dans le courant de l'année 2005. 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.

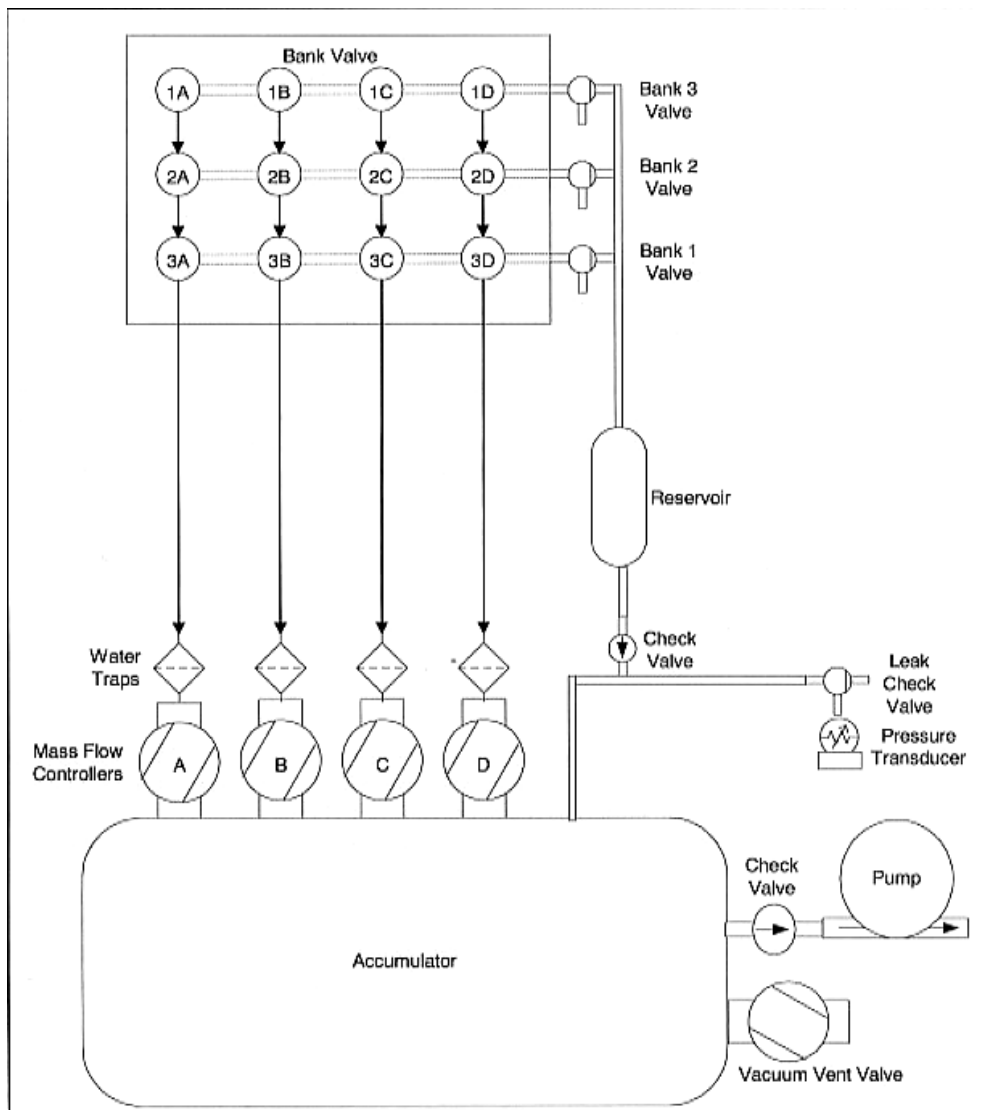
2 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

2.1 Principe de préparation des échantillons

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. Afin de vérifier l'homogénéité des échantillons prélevés, huit séries de prélèvement ont été analysées intégralement à l'Ecole des Mines. 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 μm et fonctionnant à un débit nominal de 10 ou 16.9 L/mn. Cette année, nous avons utilisé un débit de 16,9L/mn afin collecter un volume d'air plus important que les années précédentes en un temps plus réduit. Les douze canaux sont reliés à un bloc contenant des électrovannes (Bank Valve). Ce bloc sert de répartiteur de débit: c'est grâce à lui que l'on sélectionne 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.

Dans notre application, nous avons défini trois groupes de quatre canaux. Ces groupes prélèvent successivement avec une période d'alternance de trois minutes: le premier groupe prélève pendant trois minutes, ensuite le second, puis le troisième. L'opération se répète 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, puisque le prélèvement n'est 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. Ces essais avaient été réalisés sur deux médias différents : des membranes en nitrate de cellulose et des filtres en fibre de quartz.

Nous avons notamment vérifié que le prélèvement "semi-séquentiel" n'engendrait pas d'inhomogénéité 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 l'inhomogénéité des échantillons.

2.3.1 Prélèvements sur filtre en nitrate de cellulose et fibre de quartz

Quatre séries d'échantillons ont été prélevés sur filtres en nitrate de cellulose (Sartorius – taille de pores 0,8 μm). Les durées de prélèvements ont varié de 92 à 255 h, ce qui correspond à des volumes d'air de 18,5 à 51 m^3 par filtre (débit nominal de 10L/mn).

Quatre prélèvements ont été réalisés sur filtres en fibre de quartz (modèle QMA, marque Whatman). Les durées de prélèvements ont varié de 16 à 48 h, ce qui correspond à des volumes d'air de 9,7 à 29 m^3 par filtre (débit nominal de 10L/mn).

2.3.1.1 Homogénéité des groupes de prélèvement

Pour chaque prélèvement, nous avons calculé les concentrations moyennes en métaux et la répétabilité associée à chaque groupe. La répétabilité a été estimée en calculant l'écart type, puis en élargissant avec un coefficient de Student bilatéral avec un risque $\alpha = 5\%$. Pour chaque prélèvement, nous avons étudié le recouvrement des domaines de répétabilité (en ng/filtre) des moyennes des trois groupes. Dans tous les cas (sauf pour un échantillon de plomb) ces domaines se recouvrent. Cela signifie que nous n'avons pas observé de différence statistiquement représentative

entre les différents groupes. Le prélèvement séquentiel ne semble donc pas nuire à l'homogénéité des échantillons dans les conditions opératoires citées ci-dessus.

2.3.1.2 Homogénéité des échantillons

Dans une dernière étape, nous avons calculé la répétabilité relative de la mesure pour chaque prélèvement. Elle a été calculée en utilisant le coefficient de variation des mesures réalisées sur les douze filtres, que nous avons élargi avec un coefficient de Student bilatéral avec un risque $\alpha = 5\%$. Ces résultats sont consignés dans le tableau 2 pour les filtres en nitrate de cellulose et le tableau 3 pour les filtres en quartz.

Tableau 2 : Répétabilité relative sur filtres en nitrate de cellulose (exprimée en %)

	Prél. 1	Prél. 2	Prél. 3	Prél. 4
As	7.8	5.4	3.7	4.4
Cd	5.8	8.4	2.5	6.7
Pb	6.6	4.2	4.5	5.0
Ni	8.8	7.7	21.1	6.4

Ces répétabilités intègrent à la fois les incertitudes liées au prélèvement, à la préparation des échantillons et à l'analyse. Pour les éléments As, Cd et Pb, elles sont inférieures ou égales à 8 %. Pour Ni, les incertitudes sont supérieures à celles des autres éléments particulièrement pour le prélèvement 3. Cela tient probablement au fait que des quantités assez importantes de ce métal sont présentes dans les filtres vierges. La quantité de Ni contenue dans les filtres vierges représente 40 à 60 % de celle collectée dans les échantillons. Cette opération de contrôle d'homogénéité des échantillons prélevés nous permet, d'estimer un ordre de grandeur de l'incertitude liée à la non-homogénéité des filtres (inférieure à 8%).

Tableau 3 : Répétabilité relative sur filtres en fibre de quartz QMA (exprimée en %)

	Prél. 1	Prél. 2	Prél. 3	Prél. 4
As	64.6	15.2	19.6	13.8
Cd	6.9	9.7	53.1	53.5
Pb	9.5	5.8	58.0	8.6
Ni	87.6	108.3	307.3	26.9

Les répétabilités relatives estimées avec les filtres en fibre de quartz sont plus élevées que celles estimées avec les filtres en nitrate de cellulose. Ces valeurs sont toutefois à relativiser en prenant en considération les très faibles quantités de métaux présentes dans ces échantillons (échantillonnage de courte durée).

2.3.2 Prélèvements sur filtres de quartz avec un débit nominal de 16.7L/mn

Ces essais réalisés en 2005 ont porté sur des filtres en fibre de quartz QAT-UP (Pall) au lieu de QMA (Whatman) et pour un débit nominal de 16.7 L/mn afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la qualité du filtre et du débit lié au changement de tête de prélèvement sur la répétabilité. Deux prélèvements ont été réalisés sur filtres en fibre de quartz (modèle QAT-UP). Les durées de prélèvements ont été de 7

jours, ce qui correspond à un volume d'air de 170 m³ par filtre, comparable à un échantillon hebdomadaire collecté par les AASQA. Le protocole de minéralisation et d'analyse ainsi que le traitement des données réalisés sont les mêmes que précédemment.

Tableau 4 : Répétabilité relative sur filtres en fibre de quartz QAT-UP pour un débit de 16.7L/mn (exprimée en %)

	Prél. 1	Prél. 2
As	10.1	14.3
Cd	9.9	16.2
Pb	7	9.5
Ni	26	11.1

Les répétabilités relatives ainsi obtenues sont en accord avec celles estimées avec les filtres en nitrate de cellulose ou en quartz mais pour des débits de 10L/mn. Ces valeurs montrent une amélioration de la répétabilité pour les filtres en quartz liée à une plus grande quantité de particules prélevées lors de ces derniers essais. Comme par le passé, les incertitudes pour le Ni peuvent parfois être plus élevées du fait des quantités assez importantes et variables de ce métal dans les filtres vierges.

2.3.3 Conclusion

Afin de les rendre plus comparables, les répétabilités associées aux filtres en nitrate de cellulose et en fibre de quartz (QMA et QAT-UP) ont été transformées en valeur absolue (ng/filtre), puis moyennées. Elles sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Comparaison de la répétabilité moyenne sur filtres en nitrate de cellulose et en fibre de quartz prélevés à différents débits (ng/filtre)

	Filtres en fibre de quartz 10L/mn	Filtres en nitrate de cellulose 10L/mn	Filtres en fibre de quartz 16.7L/mn
As	5	2.5	4.7
Cd	4.2	2	3.2
Pb	156.3	62.2	64.4
Ni	47.6	8.7	20.6

La répétabilité sur les filtres en fibre de quartz reste plus élevée que pour les filtres en nitrate de cellulose. Cela peut s'expliquer par l'influence de la quantité et de l'homogénéité des traces métalliques présentes dans les filtres vierges.

L'homogénéité des métaux mesurés sur filtres en fibre de quartz reste toutefois acceptable par rapport aux objectifs de qualité fixés par les directives européennes. Pour l'essai sur filtre en quartz QAT-UP avec un débit nominal de 16,7L /mn, les écarts dus à la répétabilité sur les mesures réalisées sur filtres en fibre de quartz restent inférieurs à 5 % de la quantité de métaux qui serait collectée dans 24 m³ (volume d'air prélevé en 24 h avec un préleveur LVS) d'un air dont les concentrations métalliques seraient égales à la valeur limite (Pb) et aux valeurs cibles (As, Cd, Ni) des directives.

Nous avons donc sélectionné les filtres en fibre de quartz QAT-UP (couramment employés par les AASQA) pour réaliser les échantillons de la comparaison 2005.

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 et deux filtres vierges.

La durée de prélèvement pour chaque série a varié entre 6 et 9 jours, ce qui correspond à un volume d'air prélevé variant de 147 à 209 m³ par filtre (comparable aux prélèvements hebdomadaires effectués par les AASQA). Les teneurs en métaux sont représentatives de celles d'un site urbain de fond.

Pour chaque prélèvement, les filtres sont répartis en trois groupes issus respectivement des voies 1A à 1D, 2A à 2D et 3A à 3D et prélevés de façon séquentielle. Trois filtres de chaque série (1 pour chaque groupe) ont été analysés à l'Ecole des Mines 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 laboratoires 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 filtres analysés à l'Ecole des Mines ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 30% en volume. Les résultats obtenus sont exprimés dans les tableaux 6 à 9. Chaque tableau présente les concentrations en un élément. Chaque ligne correspond à un prélèvement. Les résultats présentés sont exprimés après soustraction des concentrations obtenues lors de l'analyse d'un filtre vierge. Les trois premières colonnes présentent les résultats d'analyses en ng/filtre. Les colonnes suivantes montrent quelques statistiques: la moyenne, le coefficient de variation et la répétabilité. Comme pour les tests préliminaires d'homogénéité, la répétabilité a été calculée en utilisant l'écart type des concentrations élargi à l'aide du coefficient de Student bilatéral ($t = 4,3$) avec un risque $\alpha = 5\%$.

Tableau 6 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – As

	Concentration ambiante ng/m ³	1 (ng/filtre)	2 (ng/filtre)	3 (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de variation (%)	Répétabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	0,26	47	49	49	48	2,4	4,9
Prélèv. 2	0,16	33	33	32	33	1,3	1,8
Prélèv. 3	0,11	17	16	16	16	5,2	3,7
Prélèv. 4	0,10	19	17	17	18	6,8	5,1

Tableau 7 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Cd

	Concentration ambiante ng/m ³	1 (ng/filtre)	2 (ng/filtre)	3 (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de variation (%)	Répétabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	0,27	49	49	49	49	0,5	1,1
Prélèv. 2	0,13	29	27	26	27	5,9	6,9
Prélèv. 3	0,06	9	10	8	9	9,9	3,8
Prélèv. 4	0,12	22	20	19	21	7,6	6,7

Tableau 8 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Ni

	Concentration ambiante ng/m3	1 (ng/filtre)	2 (ng/filtre)	3 (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de variation (%)	Répétabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	0,82	147	161	144	151	5,9	38,0
Prélèv. 2	0,57	118	129	113	120	7,1	36,6
Prélèv. 3	0,43	64	63	61	63	2,2	6,0
Prélèv. 4	0,47	108	66	60	78	33,4	112,5

Tableau 9 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Pb

	Concentration ambiante ng/m3	1 (ng/filtre)	2 (ng/filtre)	3 (ng/filtre)	Moyenne (ng/filtre)	Coefficient de variation (%)	Répétabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	10,52	1941	1948	1918	1936	0,8	66,8
Prélèv. 2	5,31	1162	1127	1042	1110	5,5	264,3
Prélèv. 3	2,43	365	358	351	358	2,0	30,2
Prélèv. 4	3,95	687	662	640	663	3,6	101,3

Les résultats obtenus en terme d'homogénéité sont satisfaisants. A noter qu'un des filtres a sans doute été contaminé en nickel lors du 4^{ème} prélèvement, induisant un plus grand coefficient de variation.

- les écarts de concentrations entre les différents groupes sont faibles,
- le coefficient de variation obtenu pour chaque élément (globalement <10%) est similaire à celui observé lors des tests préliminaires ou des prélèvements effectués les années précédentes.

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

Un prélèvement de 12 filtres en fibre de quartz (QAT-UP) à l'aide d'un Partisol 2300 a également été effectué pour la fabrication de la solution étalon. Un des filtres a été analysé à l'EMD pour s'assurer de la quantité suffisante de métaux contenus sur les poussières impactées et 11 filtres ont été envoyés au LNE pour minéralisation puis analyse. Les analyses ont été réalisées précisément par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajouts dosés (As) par ICP-MS. Deux flacons de 30 ml en HDPE contenant le minéralisât des filtres avec les 4 métaux requis, dans des gammes de concentrations proches de celles habituellement analysées, ont été transmis aux laboratoires. Un des deux flacons a ensuite été retourné au LNE pour être analysé à nouveau comme témoin de la bonne conservation des échantillons durant le transport et le stockage.

3 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Dix laboratoires (y compris l'Ecole des Mines de Douai) ont participé à l'exercice de comparaison, en tant que prestataire de service pour l'analyse des métaux dans les PM₁₀ auprès des AASQA. Ce chapitre donne un bref aperçu des techniques et méthodes qu'ils utilisent et des performances analytiques affichées en termes de limites de détection définies ci-dessous.

La limite de détection analytique (LDA) est généralement définie comme trois fois l'écart type de l'analyse moyenne de dix solutions composées de la matrice des solutions étalons.

La limite de détection méthodologique (LDm) est généralement définie comme trois fois l'écart type de l'analyse moyenne de dix minéralisations de filtres en quartz.

La limite de quantification méthodologique (LQm) est généralement définie comme dix fois l'écart type de l'analyse moyenne de dix minéralisations de filtres en quartz.

3.1 Laboratoire Départemental d'Analyse de la Drôme

Associé aux AASQA : Ampasel

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-AES avec nébulisation ultrasonique par ajouts dosés

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	25	10	25	25
LDa (ng/L)	200	100	200	200

3.2 Carso LSEHL

Associé aux AASQA : associations impliquées dans le réseau MERA, Air Languedoc Roussillon, Coparly, Giersa, Aremartois

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, acide fluorhydrique

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	20	20	30	30
LDa (ng/L)	10	10	20	20

3.3 IANESCO Chimie

Associé aux AASQA : Air Pays de Loire, Atmo Poitou-Charentes, Air Com, Atmo Nord-Pas de calais, Atmo Auvergne.

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique

Technique d'analyse : Absorption atomique four graphite

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	10	2	90	50
LDa (ng/L)	200	40	1000	200

3.4 UMEG

Associé aux AASQA : Bundesland Baden-Wurttemberg

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, acide fluorhydrique, eau oxygénée

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

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	15	1,9	27	14
LDa (ng/L)	1	1	2	1

3.5 Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris

Associé aux AASQA : Airparif

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée, eau ultra pure (4:1:5)

Technique d'analyse : Absorption atomique four graphite

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	7.5	1.8	42.5	25
LDa (ng/L)	118	14	654	97

3.6 Laboratoire de Rouen

Associé aux AASQA : Air Normand, ATMOSF'air, Bourgogne Centre

Type de chauffage : Blocs chauffants milieu ouvert

Mélange acide de la mise en solution : Eau régale

Mélange acide de l'attaque complémentaire pour l'analyse de As : Acide sulfurique, acide perchlorique

Technique d'analyse : Absorption Atomique Four et Fluorescence Atomique avec génération d'Hydrures pour As

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	8	2.2	9.4	7
LDa (ng/L)	40	100	500	300

3.7 Laboratoires Départementaux des Pyrénées Atlantiques :

Associé aux AASQA : AIRAQ

Type de chauffage : Plaque Chauffante en milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée (5:1)

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	3	1.5	5	4
LDa (ng/L)	11.7	5	19	18

3.8 MicroPolluants Technologie

Associé aux AASQA : AERFOM, AIRLOR, ATMO Champagne Ardennes, LIG'AIR, ASQAB, AIR BREIZH, AIRLOR

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse ICP-MS avec cellule de collision mode Hélium pour As et Ni et mode standard pour Cd et Pb

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	4.8	6.1	52.5	20.3
LDa (ng/L)	1.4	1.7	2.9	1.5

3.9 Centre Commun d'Analyse de la Rochelle

Associé aux Atmo Poitou Charente

Type de chauffage : Plaque Chauffante en milieu ouvert sous hotte

Mélange acide : Acide nitrique

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	80	4.5	100	2.5
LDa (ng/L)	1.5	0.09	2	0.05

3.10 Ecole des Mines de Douai

Type de chauffage : Micro-ondes, milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LDm (ng/filtre)	0,2	0,15	7,3	3,5
LDa (ng/L)	6.0	1.5	10.6	3.3

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

4 RÉSULTATS DE LA COMPARAISON

4.1 Présentation des résultats sur filtres

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

4.1.1 Analyse des filtres vierges

Les tableaux 10 à 13 présentent les résultats des concentrations de métaux mesurées par chaque laboratoire dans les deux filtres vierges en quartz fournis.

Tableau 10 : Concentrations en As dans les filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Blanc1	<10	<10	<25	<0,1	<50	<10	6	<75	3,6	0,5
Blanc2	<10	<10	<25	<0,1	<50	<10	6	<75	0,6	<0,2

Tableau 11 : Concentrations en Cd dans les filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Blanc1	<10	<5	15	0,8	<50	<2	6	<4,5	0,3	<0,15
Blanc2	<10	<5	13	<0,1	<50	<2	6	<4,5	0,0	<0,15

Tableau 12 : Concentrations en Ni dans les filtres vierges(ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Blanc1	11,1	50,4	50	16	650	30	266	<100	62	17,2
Blanc2	22,5	45,6	35	25	300	30	266	<100	113,5	15,2

Tableau 13 : Concentrations en Pb dans les filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Blanc1	<10	<10	<25	3,8	50	<50	30	6	9,5	<3,5
Blanc2	<10	29	<25	2	50	<50	30	<2,5	5,3	<3,5

Pour la préparation de cet exercice, des filtres Pall QAT-UP provenant d'un lot identique et donc supposé relativement 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.

Pour As et Cd et dans une moindre mesure pour Pb, de nombreux laboratoires obtiennent des valeurs inférieures à leurs limites de détection ou de quantification, très variables d'un laboratoire à l'autre.

Il est à noter que les limites de détection fournies par le laboratoire L5 sont de l'ordre de grandeur des concentrations mesurées dans les échantillons.

Ni est quantifié par la plupart des laboratoires dans les filtres vierges, mais peut représenter de 25 à 400% des teneurs des échantillons. Nous pouvons observer que les laboratoires utilisant de l'acide fluorhydrique obtiennent des concentrations, en Ni notamment, supérieures à celles des autres laboratoires. Nous avons déjà observé ce phénomène. Il peut s'expliquer par une mise en solution de l'intégralité de la matrice du filtre, ce qui conduit à mettre en solution les éléments métalliques probablement emprisonnés dans les fibres de quartz.

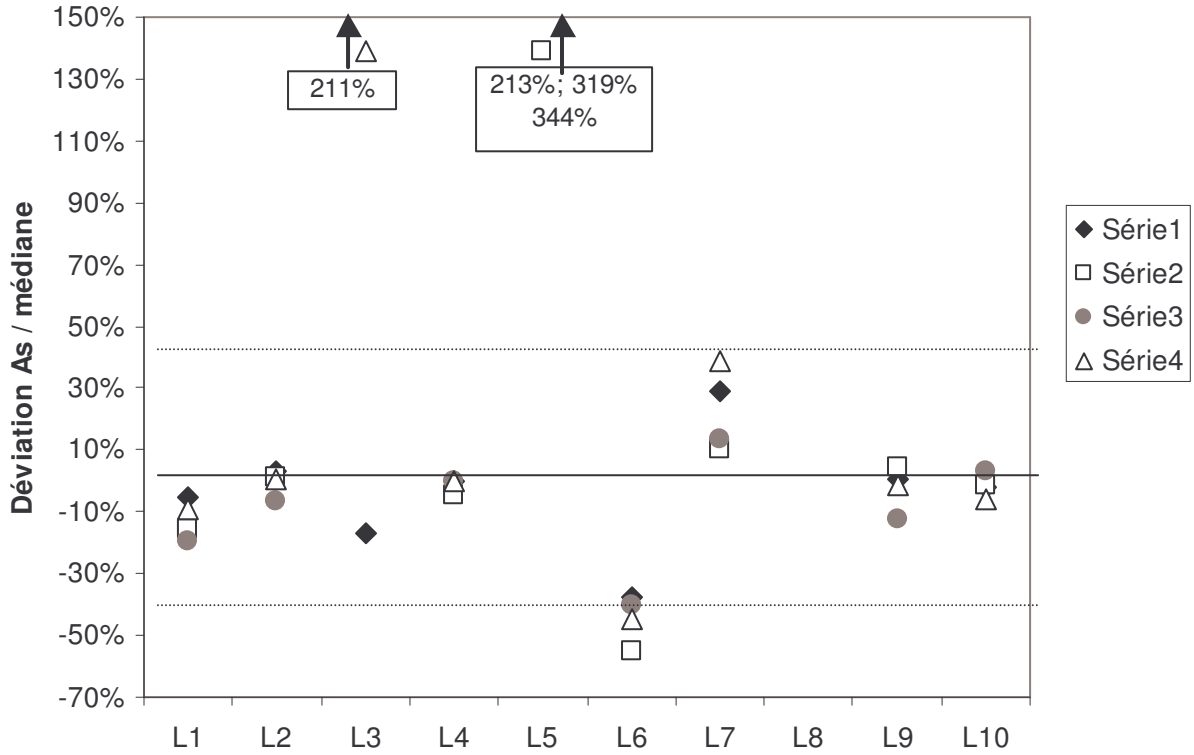
Les différences de concentrations métalliques analysées dans les filtres vierges nous conduiront par la suite à considérer les résultats sur les échantillons de poussière en utilisant les concentrations corrigées par soustraction des teneurs, lorsqu'elles sont détectées, dans les filtres vierges.

4.1.2 Analyse des filtres chargés

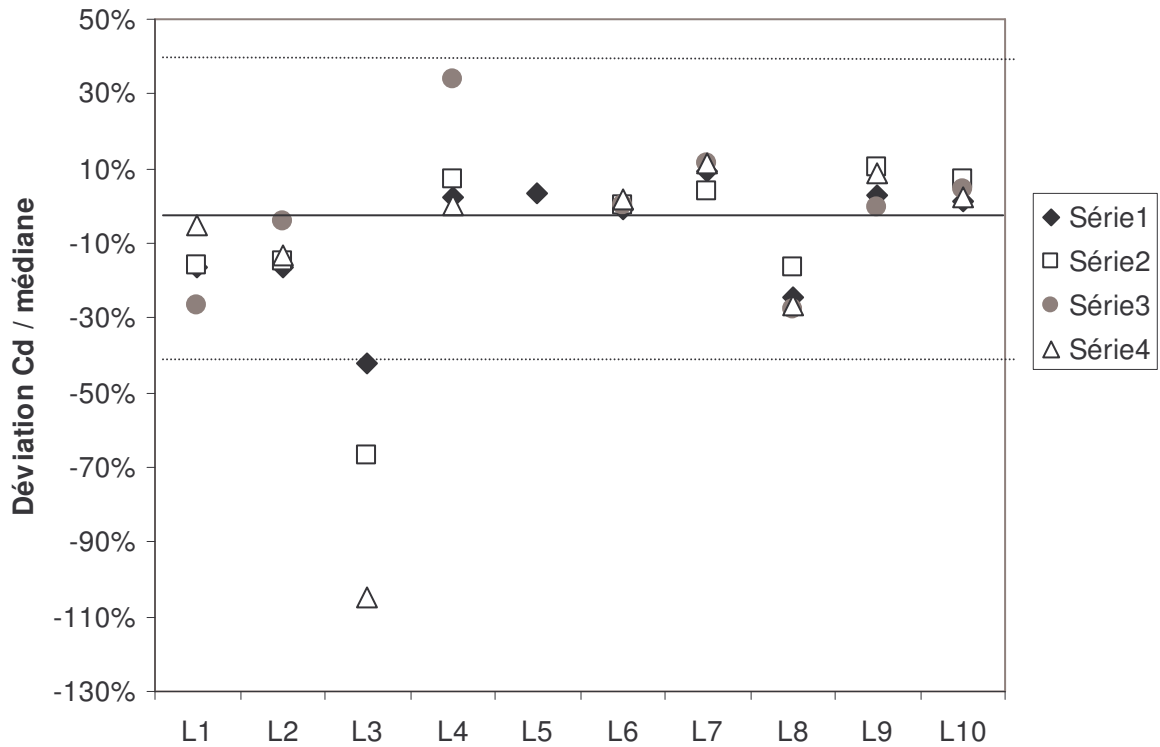
4.1.2.1 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane

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 apparaître les valeurs en dehors de l'incertitude tolérée (en pointillés).

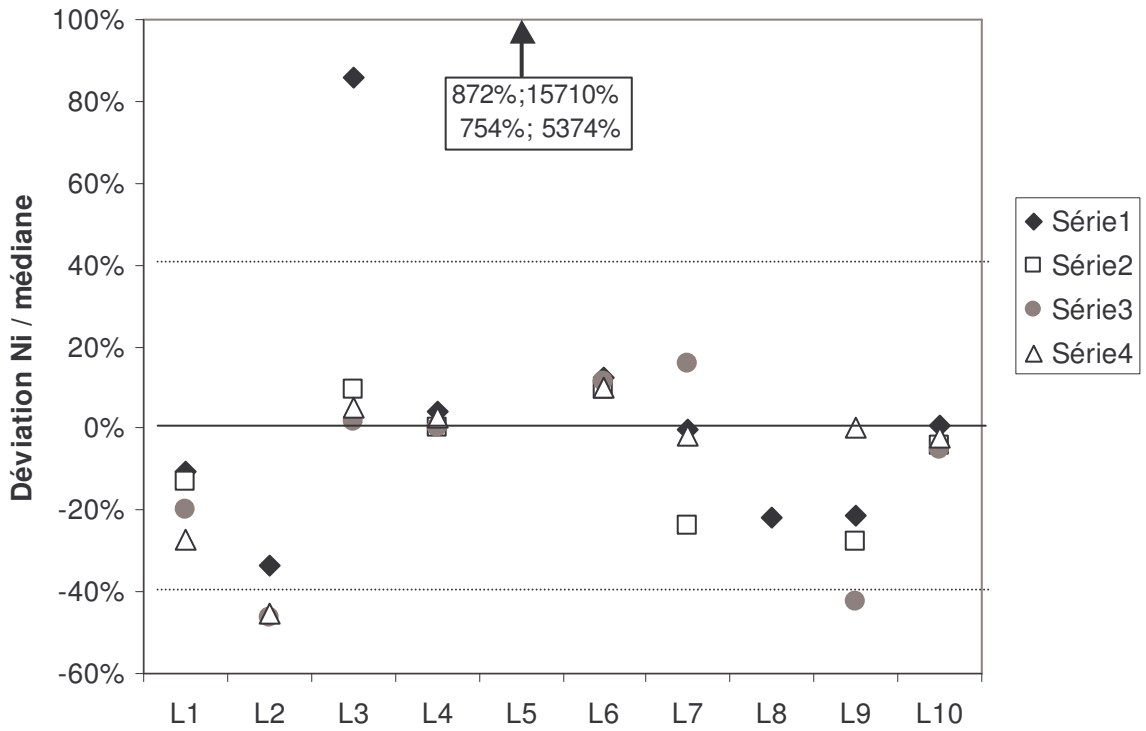
Certaines valeurs sortant de la gamme de l'échelle sont reportées dans un cadre.



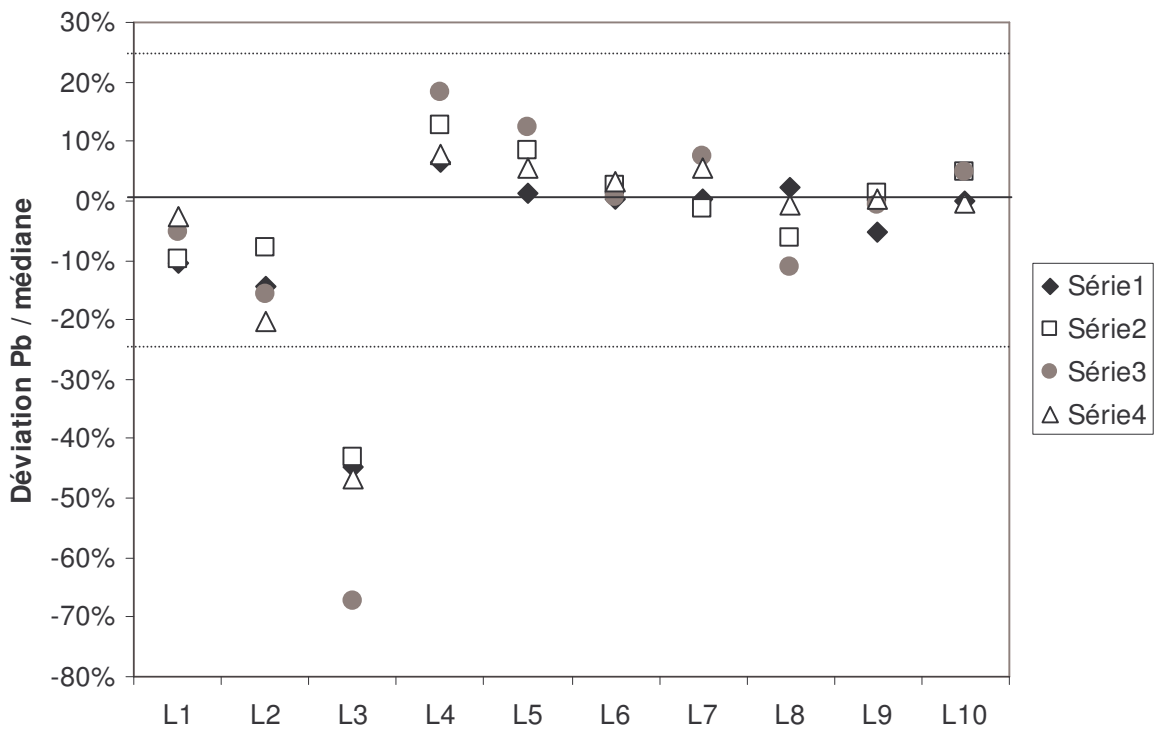
Graphique 2 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – As



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



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



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

Deux laboratoires (L3 et L5) semblent présenter des difficultés importantes à satisfaire l'intervalle de confiance pour plusieurs éléments et pour plusieurs échantillons. Les laboratoires L2, L6 et L8 montrent un léger dépassement du critère de qualité ou l'absence de résultats pour le Ni et/ou l'As, sans doute lié aux faibles concentrations mesurées dans le cadre de ce test par rapport aux limites de détection méthodologiques affichées et aux valeurs cibles de la norme EN 14902. 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.

4.1.2.2 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 :

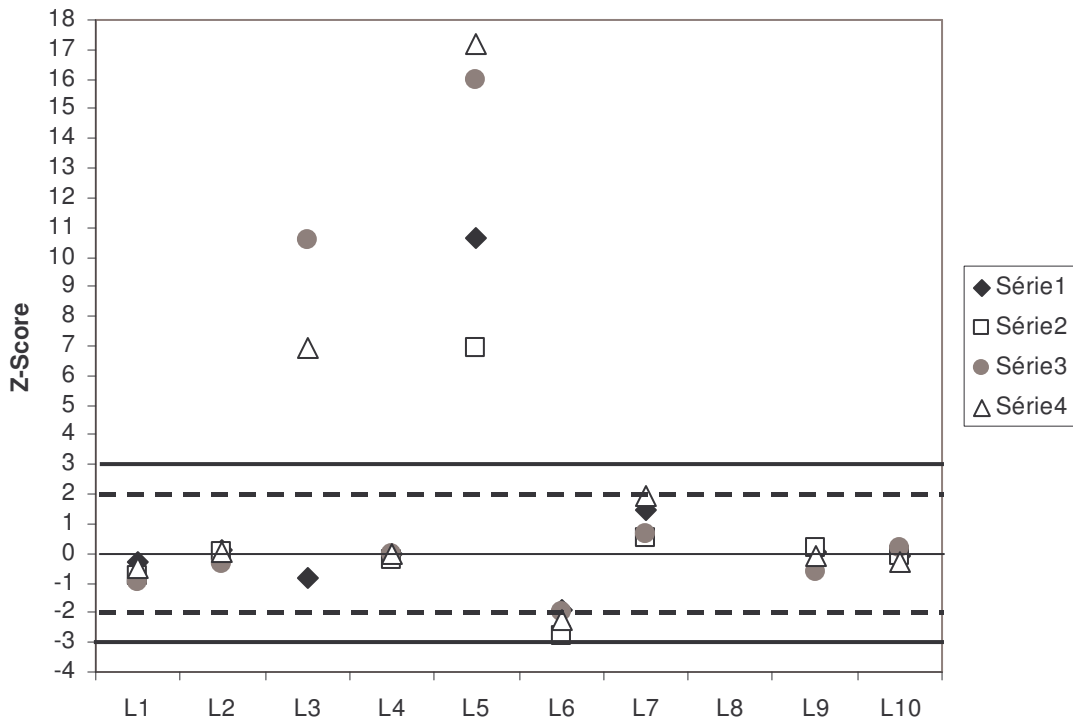
$$Z = \frac{X_{LAB} - X_{REF}}{S}$$

- 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

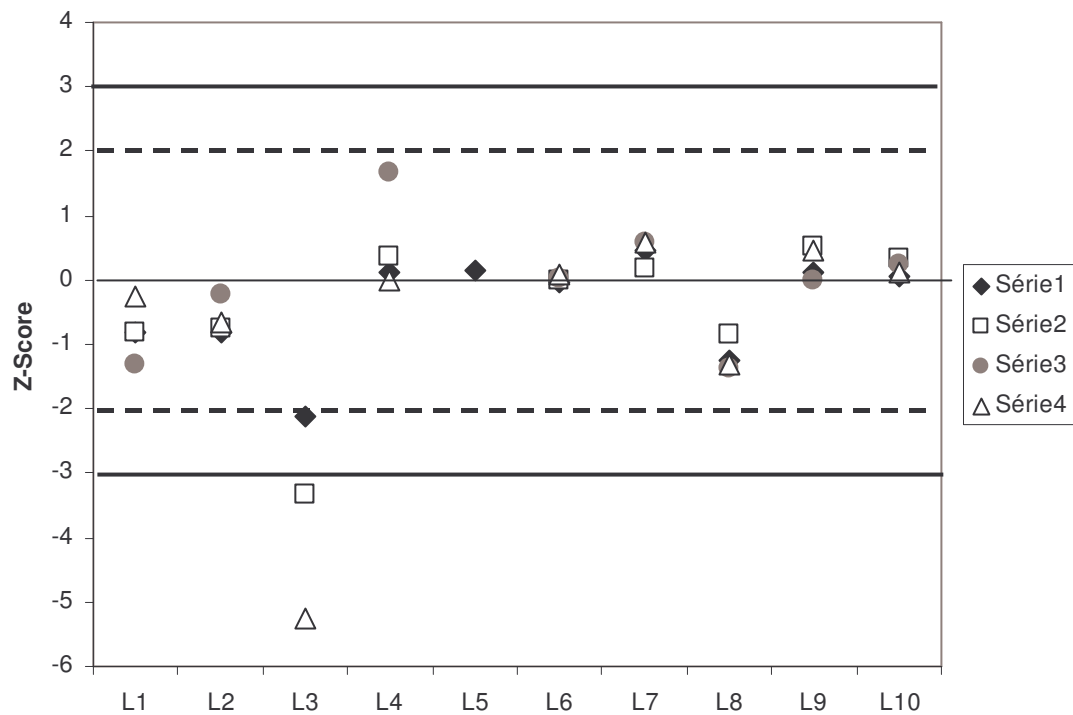
Suivant la loi normale, 95% des Z-score doivent être compris entre -2 et 2 ; 99,7% entre -3 et 3. Les valeurs sortant de l'intervalle [-3, 3] sont considérées comme non satisfaisantes. Les valeurs comprises dans les intervalles [-3, -2] et [2, 3] sont jugées acceptables, mais sujettes à caution. Si un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

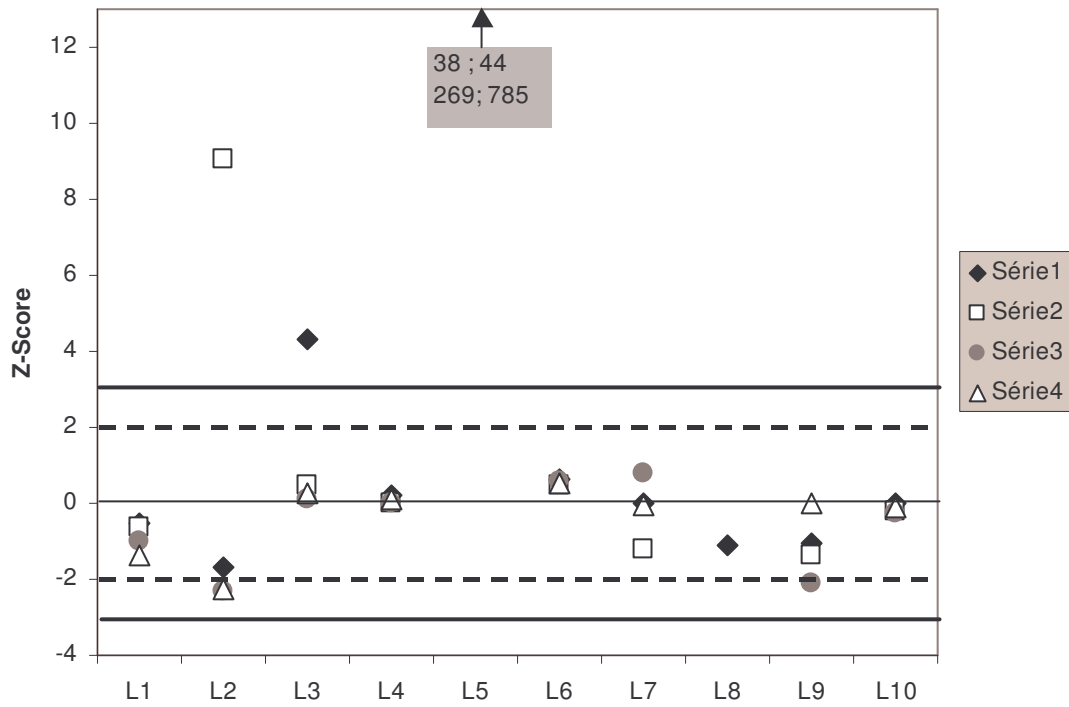
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 14 à 17 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



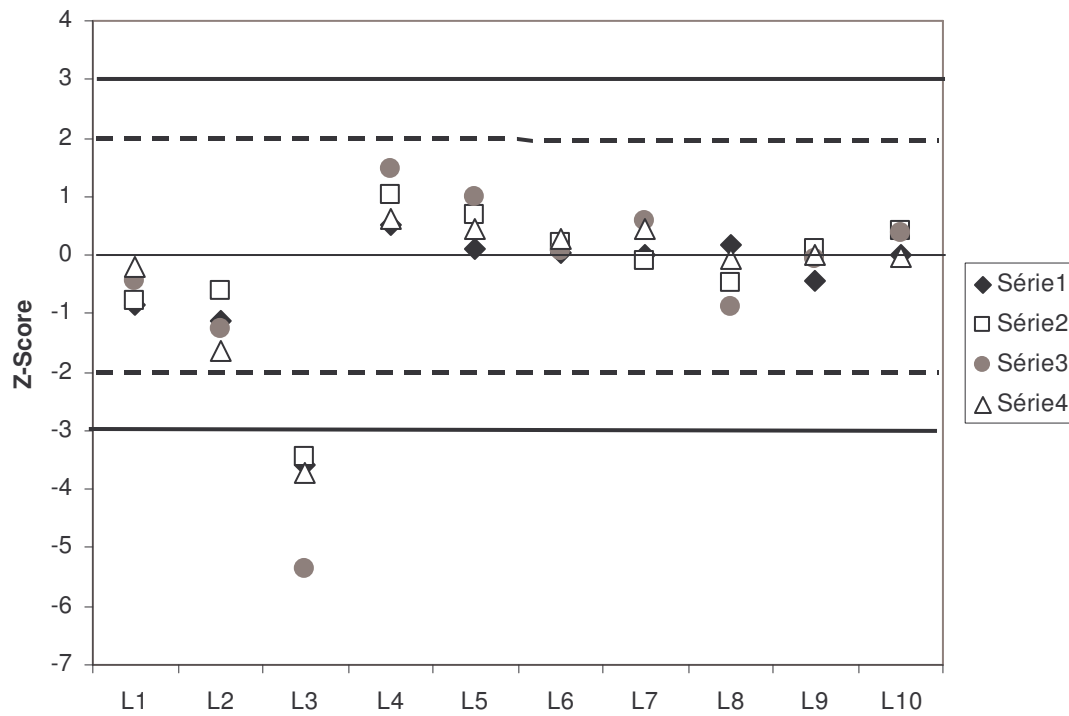
Graphique 6 : Z-scores des laboratoires – As



Graphique 7 : Z-scores des laboratoires – Cd



Graphique 8 : Z-scores des laboratoires – Ni



Graphique 9 : Z-scores des laboratoires – Pb

Nous commenterons ci-après les résultats obtenus laboratoire par laboratoire.

Laboratoire L1 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L2 : Ce laboratoire présente des Z-scores entre -2 et 2 pour le Pb, As et Cd. Pour le Ni, une valeur est comprise dans l'intervalle $[-2;2]$, deux sont dans l'intervalle $[-3;3]$ alors qu'une valeur en sort largement, suggérant peut être un problème sur cette échantillon. Le processus est donc en partie maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L3 : Ce laboratoire présente tous ces résultats pour Pb, deux pour As et Cd et un pour Ni, en dehors de l'intervalle $[-3;3]$. Cela peut s'expliquer en partie pour le Cd présentant des concentrations proches ou inférieures aux limites de quantification (10 ng/filtre) fournies par ce laboratoire, mais cela n'est pas le cas pour les autres éléments. De ce fait, on peut considérer que le processus d'analyse n'est pas suffisamment contrôlé pour réaliser les mesures aux concentrations rencontrées avec les incertitudes que nous nous sommes fixées.

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

Laboratoire L5 : Ce laboratoire obtient des Z-scores entre -2 et 2 pour le Pb. Le processus est maîtrisé pour cet élément selon nos critères d'incertitude et de concentration. Les résultats sont en dehors de l'intervalle $[-3;3]$ pour l'As ainsi que pour le Ni dont les valeurs fournies sont extrêmement élevées par rapport à celles des autres laboratoires. Pour le Cd, une seule valeur est comprise dans l'intervalle $[-2;2]$ alors que les trois autres résultats sont en dessous de la limite de quantification (50 ng/filtre) fournie par ce laboratoire.

Ces résultats montrent que le processus d'analyse n'est pas suffisamment contrôlé pour le Ni et As pour réaliser les mesures aux concentrations rencontrées avec les incertitudes que nous nous sommes fixées. Ils s'expliquent, pour le Ni par des valeurs de concentrations dans les échantillons et des valeurs de blancs très élevées, sans doute associé à l'utilisation d'acide fluorhydrique. Pour l'As, les valeurs de concentrations dans les échantillons sont inférieures à la limite de détection du laboratoire.

Laboratoire 6 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour Pb, Ni et Cd. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration. Pour As, trois Z-score sortent de l'intervalle $[-2;2]$, mais reste inférieur à 3 . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 7 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 . Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 8 : Les concentrations des échantillons sont inférieures aux limites de quantification de ce laboratoire pour As (75 ng/filtre). Pour Ni, trois échantillons présentent des concentrations inférieures aux limites de quantification déterminées (100 ng/filtre). L'unique échantillon mesuré se situe dans l'intervalle $[-2;2]$.

Pour Cd et Pb, l'intégralité des Z-scores est dans l'intervalle [-2;2]. Pour ces deux éléments, le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 9 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour Pb, As et Cd. Le processus est maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration. Pour Ni, un seul Z-score sort de l'intervalle [-2;2], mais reste dans l'intervalle [-3;3]. Le processus est donc maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 10 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2. Le processus est 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 évalué à l'aide des résultats obtenus par les laboratoires les plus "expérimentés" comme unité d'écart. Ces laboratoires sont ceux qui ont obtenus des valeurs de Z-scores entre -2 et 2 pour tous les éléments. Les résultats de ce test sont présentés en annexe 2.

4.2 Présentation des résultats pour la solution étalon

4.2.1 Principe des essais

Le LNE a préparé une solution étalon par minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières contenues sur 11 filtres en quartz impactés (atmosphère urbaine).

Une première analyse a conduit à doper légèrement la solution finale afin de respecter les valeurs cibles fixées par l'EMD pour ces quatre métaux. Un litre de solution a ainsi été préparé, puis réparti dans des flacons en polypropylène Nalgène de 30 mL.

Chaque laboratoire participant s'est vu attribué deux flacons, un pour l'analyse et un autre, dit de « retour », destiné à être analysé par le LNE.

4.2.2 Mode opératoire

4.2.2.1 Cas du cadmium, nickel et plomb : dilution isotopique par ICP/MS

A l'exception de quelques uns d'entre eux qui sont mono-isotopiques (Na, Al, Co, As...), les éléments chimiques présentent en général plusieurs isotopes stables.

La dilution isotopique peut être illustrée par la détermination du nombre total d'atomes N_x d'un élément présentant deux isotopes stables A et B.

Si une quantité connue, N_{sp} , de ce même élément mais de composition isotopique modifiée artificiellement, appelé « spike », est ajouté à l'échantillon, un mélange peut être effectué, et le rapport isotopique $R\left(\frac{N_A}{N_B}\right)_{mix}$ mesuré expérimentalement.

De la mesure de ce rapport altéré par l'ajout de «*spike*», on détermine la concentration de l'élément à doser par la formule suivante:

$$C_x = \frac{m_{sp} \times C_{sp}}{m_x} \left[\frac{R \left(\frac{NA}{NB} \right)_{mix} \times Ab(B)_{sp} - Ab(A)_{sp}}{Ab(A)_x - R \left(\frac{NA}{NB} \right)_{mix} \times Ab(B)_x} \right] - \text{blanc} \quad (1)$$

Avec:

- C_x la concentration inconnue à déterminer,
- m_{sp} la masse du spike ajoutée,
- C_{sp} la concentration de l'élément dans la solution de spike,
- M_x la masse d'échantillon prélevée,
- $R \left(\frac{NA}{NB} \right)_{mix}$ le rapport isotopique mesuré dans le mélange,
- Ab l'abondance en % pondéral,
- $Ab(A)_{sp}$ l'abondance de l'isotope A dans le spike,
- $Ab(B)_{sp}$ l'abondance de l'isotope B dans le spike,
- $Ab(A)_x$ l'abondance naturelle de l'isotope A dans l'échantillon,
- $Ab(B)_x$ l'abondance naturelle de l'isotope B dans l'échantillon.

La dilution isotopique est donc une opération qui s'effectue directement sur l'échantillon à analyser sans étalonnage externe de l'instrument de mesure, ICP/MS, ce qui lui confère un caractère de référence primaire à condition, toutefois, d'en avoir une approche métrologique (principe de la double dilution isotopique).

4.2.2.2 Cas de l'arsenic : ajouts dosés par ICP/MS

Comme cet élément est mono-isotopique, la dilution isotopique n'a pas pu être mise en œuvre.

La détermination de la concentration en As a donc été faite par la méthode des ajouts dosés gravimétriques, quatre points, puis établissement d'une régression linéaire. Le zirconium présent dans l'échantillon a été utilisé comme standard interne.

4.2.3 Détermination des valeurs de référence de la solution étalon

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

Pour chacune des méthodes employées, l'incertitude finale est établie en regard du guide ISO pour l'expression des incertitudes de mesures (GUM). Le facteur d'élargissement est pris égal à 2 ($k = 2$).

Tableau 14: Valeurs de référence pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb dans la solution étalon

Elément	As	Cd	Ni	Pb
Valeur de référence en µg/l	2,30 ± 0,12	1,102 ± 0,036	3,39 ± 0,11	26,72 ± 0,77

4.2.4 Résultats de la comparaison interlaboratoires

4.2.4.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires

Dix laboratoires ont participé à cette campagne.

Trois techniques instrumentales ont été utilisées : spectrométrie de masse (ICP/MS), absorption atomique four (GF-AAS) et spectrométrie d'émission (ICP/AES avec nébulisation ultra sonore, USN) associés à deux techniques de chauffage et différents mélanges de réactifs.

Tableau 15 : Techniques instrumentales utilisées par les laboratoires

Technique instrumentale	ICP/MS	GF-AAS	ICP/AES + USN
N° du laboratoire	L1 - L2 - L5 - L7 - L8 - L10	L4 - L6 - L9	L3

Tableau 16 : Techniques de chauffage utilisées par les laboratoires

Technique chauffage	Micro-onde	Plaque / Bloc Chauffant
N° du laboratoire	L1 - L3 - L5 - L6 - L9 - L10	L2 - L4 - L7 - L8

Tableau 17 : Mélanges de réactifs utilisées par les laboratoires

Mélange de réactifs	HNO ₃ -H ₂ O ₂	HNO ₃ -HF	HNO ₃ -H ₂ O ₂ -HF	HNO ₃ -HCl	HNO ₃
N° du laboratoire	L1 - L2 - L3 - L9 - L10	L5	L7	L4	L6 - L8

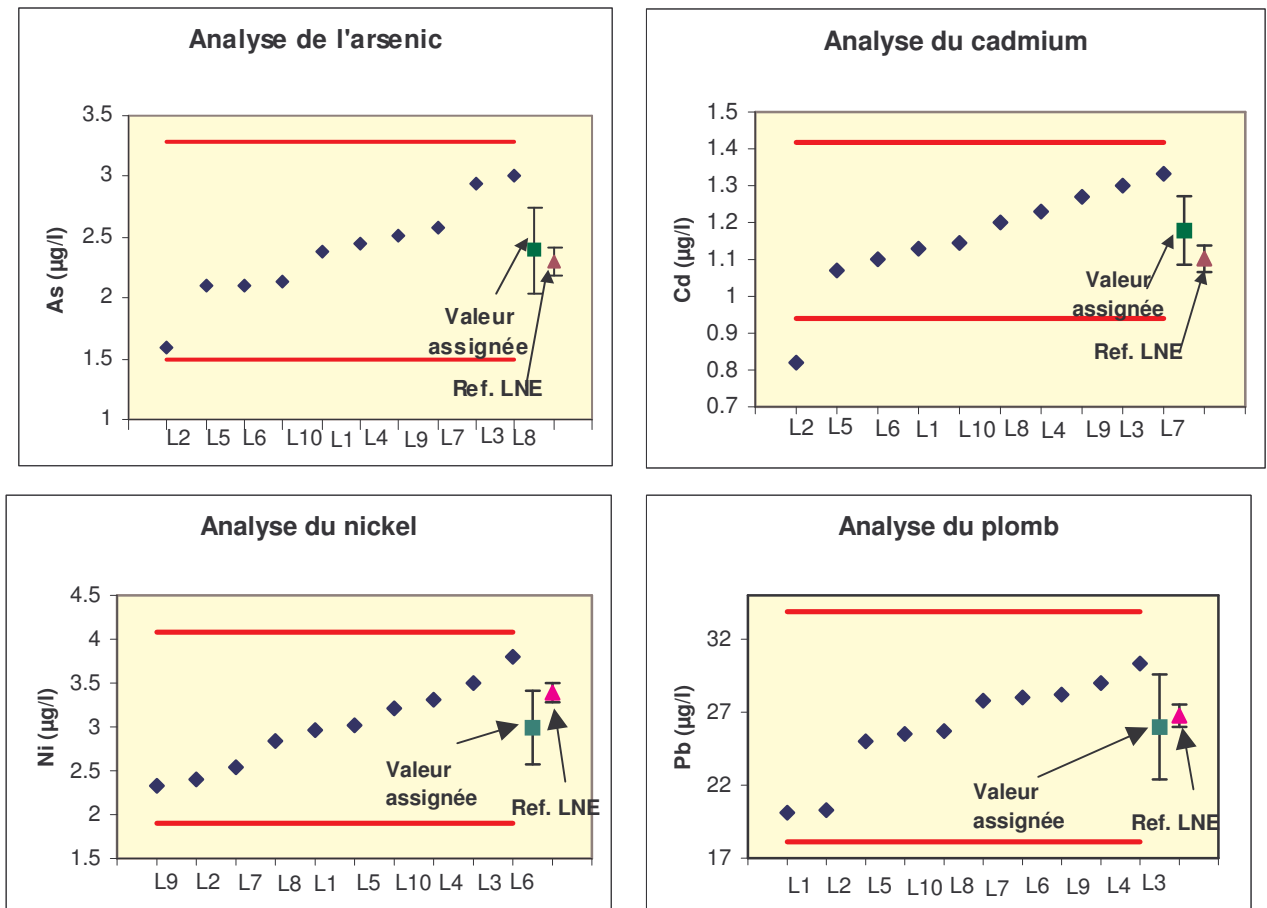
4.2.4.2 Résultats obtenus

Les résultats sont représentés par valeurs croissantes sur les figures ci-après.

Dans 50 % des cas, les laboratoires ont effectué plusieurs répétitions (2 à 3), pour les autres une seule et unique détermination.

Pour chaque élément analysé, la moyenne robuste des laboratoires, l'écart type robuste et la tolérance sont calculés (réf. Norme NF ISO 13528 « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires » – décembre 2005).

Les barres horizontales correspondent aux bornes inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance (tolérance = $\pm 2.s^*$, avec s^* écart type robuste).



Graphique 10 : Résultats de la comparaison interlaboratoires pour la solution étalon

4.2.4.3 Traitement statistique

L'incertitude type sur la moyenne "robuste" des laboratoires est fréquemment utilisée pour déterminer la valeur assignée à partir des valeurs consensuelles des laboratoires participants. Elle est estimée à partir d'algorithmes "robustes" dont le plus utilisé est décrit dans la norme ISO 13528 "Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison inter laboratoires". Cette approche permet de minimiser l'influence des valeurs aberrantes sans les éliminer. Elle a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$u_x = 1,23 \times s^* / \sqrt{p}$$

L'écart normalisé a été déterminé à partir de la formule ci-après :

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

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Tableau 18 : Traitement statistique des résultats obtenus par les laboratoires pour la solution étalon

Elément	Arsenic (µg/l)		Cadmium (µg/l)		Nickel (µg/l)		Plomb (µg/l)	
	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE	Laboratoires	Réf.LNE
Moyenne	2,39	2,30	1,179	1,102	2,99	3,39	25,99	26,72
Incertitude type	0,17	0,06	0,046	0,018	0,21	0,055	1,53	0,39
Ecart normalisé	$E_n = 0,5$		$E_n = 1,6$		$E_n = 1,8$		$E_n = 0,5$	
Tolérance	0,9		0,24		1,1		7,9	
Nb. participants	10		10		10		10	
Hors tolérance	0		1		0		0	

Tableau 19 : Dispersions relatives des laboratoires par rapport aux références LNE

Laboratoires	As	Cd	Ni	Pb
L1	+ 4 %	+2,5 %	- 12 %	- 25 %
L2	- 30 %	- 25 %	- 29 %	- 24 %
L3	+ 28 %	+ 18 %	+ 3 %	+ 14 %
L4	+ 6 %	+ 12 %	- 2 %	+ 9 %
L5	- 10 %	- 3 %	- 11 %	- 6 %
L6	- 10 %	- 0,2 %	+ 12 %	+ 5 %
L7	+ 12 %	+ 20 %	- 25 %	+ 4 %
L8	+ 30 %	+ 9 %	- 16 %	+ 4 %
L9	+ 10 %	+ 15 %	- 31 %	+ 6 %
L10	- 7 %	+ 4 %	- 5 %	+ 5 %

Les résultats montrent que :

- La dispersion des résultats se situe dans des intervalles inférieurs à 20 % pour la majorité des laboratoires et des éléments ou inférieurs à 30 % relatifs pour les autres. Ceci est acceptable dans le cas de l'As, du Cd et du Ni, compte tenu de leurs faibles teneurs. En revanche, pour le Pb dont la teneur est plus élevée, la dispersion peut être qualifiée de trop importante.
- La valeur assignée, moyenne robuste des laboratoires, est en bon accord avec les valeurs de référence fournies par le LNE. Les écart normalisés, test de justesse, sont tous inférieurs à 2 pour les quatre éléments analysés ce qui indique l'absence de biais.

4.2.5 Résultat de l'analyse des flacons de « retour »

A l'exception du laboratoire L5, l'ensemble de ces flacons ont été retournés au LNE intacts. Une détermination par dilution isotopique pour le Cd, le Ni et le Pb, et par ajouts dosés pour l'As a été effectuée sur les flacons de « retour ».

Tableau 20 : Valeurs de concentration « aller » et « retour » pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb dans la solution étalon (*) moyenne obtenue sur 9 flacons)

Élément	As	Cd	Ni	Pb
Valeur de référence en µg/l sur le lot (k=2)	2,30 ± 0,12	1,102 ± 0,036	3,39 ± 0,11	26,72 ± 0,77
Valeur(*) en µg/l sur les flacons de « retour » (k=2)	2,40 ± 0,13	1,095 ± 0,049	3,30 ± 0,22	26,60 ± 1,07

Les résultats montrent que les solutions n'ont pas été altérées par le transport.

5 CONCLUSION

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants. Il est intéressant de constater que les 6 laboratoires L1, L4, L6, L7, L9 et L10 détectent les quatre éléments As, Cd, Ni et Pb et présentent 100 % de leurs résultats avec des Z-scores compris entre les valeurs -3 et 3 malgré une grande diversité de méthodes et de techniques employées. Les techniques de chauffage représentées dans ces six laboratoires sont la plaque chauffante en milieu ouvert aussi bien que la minéralisation micro-ondes en milieu fermé ; les techniques d'analyse, l'absorption atomique four aussi bien que l'ICP-MS ; les acides utilisés, l'eau régale, le mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène, aussi bien que le mélange acide nitrique / acide fluorhydrique.

Pour le L2, seule une valeur sort du critère de qualité pour le Ni, suggérant sans doute une contamination accidentelle de l'échantillon.

Les laboratoires L5, L8 respectent ces mêmes critères de qualité pour 1 et 2 éléments respectivement sur quatre alors que le laboratoire L3 présente au moins une valeur en dehors de l'intervalle [-3;3] pour chaque élément. Les raisons pour lesquelles ces critères ne sont pas respectés sont doubles: soit l'élément n'a pas été détecté ou quantifié (inférieur à la limite de quantification), soit la valeur analysée sort de la gamme d'acceptation du Z-score. Il est à noter que le laboratoire L5 présente des résultats vraiment très loin de l'intervalle d'acceptation concernant l'analyse de Ni.

Les laboratoires présentant des dispersions importantes par rapport à l'ensemble des résultats pour l'analyse des filtres impactés (L2, L3, L8) font apparaître également des problèmes analytiques. Le laboratoire L5 a par contre obtenu de bons résultats analytiques mais montre des difficultés pour l'analyse des filtres impactés provenant sans doute de l'étape de minéralisation.

Certains laboratoires (L1, L7, L9) répondent aux critères de qualité pour l'analyse des métaux sur filtres impactés mais présentent pour certains éléments, une dispersion plus importante au niveau de l'analyse proprement dite (sur solution certifiée). Cela pourrait suggérer soit des difficultés analytiques passagères, soit un problème de limite de détection lié aux très faibles concentrations à mesurer dans la solution certifiée.

Etant données les concentrations présentes dans les échantillons, le critère d'unité d'écart estimé sur les bases de l'objectif de qualité des directives européennes peut paraître sévère. Dans le tableau 19, les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons de la comparaison sont exprimées comme un pourcentage des quantités de métaux qui auraient été recueillies sur les filtres dans un environnement présentant des concentrations équivalentes à celles des valeurs cibles. Les calculs ont été réalisés pour des prélèvements journaliers (24 m³) et hebdomadaires (168 m³) par LVS.

Tableau 21 : Concentrations moyennes de l'exercice de comparaison exprimées en fraction des valeurs cibles des directives

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Valeur Cible(ng/m³)</i>	6	5	20	500
<i>Prélèvement journalier (%)</i>	22	20	20	8
<i>Prélèvement hebdomadaire (%)</i>	3	3	3	1

Les concentrations observées sont largement inférieures aux valeurs cibles ainsi qu'au seuil d'évaluation minimum (40 à 50% de la valeur cible) en dessous duquel, la surveillance n'est plus obligatoire, y compris dans le cas de prélèvements journaliers. Or les objectifs de qualité (25 % d'incertitude pour Pb et 40 % pour les autres métaux) sont fixés pour les concentrations aux valeurs cibles. 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 bien supérieures à celles requises pour une stricte surveillance réglementaire. Les laboratoires ayant obtenu 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 serait nécessaire de produire des filtres contenant des teneurs métalliques encore plus élevées.

Par contre, les faibles teneurs rencontrées dans cet exercice montre la capacité des laboratoires L1, L4, L6, L7, L9 et L10 à mesurer avec une incertitude raisonnable les éléments As, Cd, Ni et Pb prélevés de façon hebdomadaire sur un site urbain de fond. Il démontre, par-là, la possibilité de réaliser un historique fiable des concentrations ambiantes.

Une comparaison avec les résultats obtenus au cours des trois années (2003, 2004 et 2005) pendant lesquelles se sont déroulés ces tests est représentée dans le tableau 20.

Tableau 22 : Moyenne des Z scores en valeur absolue lors des exercices de comparaison effectués en 2003, 2004 et 2005 pour l'ensemble des laboratoires

Dénomination du laboratoire	Exercice 2003 (3 filtres)				Exercice 2004 (3 filtres)				Exercice 2005 (4 filtres)			
	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb	Z As	Z Cd	Z Ni	Z Pb
A	0.7	1.2	<u>3.0</u>	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
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
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
E	0.2	0.4	0.6	0.5	0.2	0.4	0.3	0.3	0.6	0.8	0.9	0.6
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
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
I					*	<u>3.4</u>	0.3	1.2				
J					*	*	0.9	0.1	<u>12.7</u>	0.2	<u>284</u>	0.6
K					*	0.9	<u>50.9</u>	1.8				
L									0.1	0.6	<u>3.8</u>	1.2
M									<u>5.8</u>	<u>3.6</u>	1.3	<u>4.0</u>
N									*	1.2	1.1	0.4

* pas de données fournies par le laboratoire

Ce tableau indique que cinq laboratoires ont participé aux trois campagnes de mesures, trois ont participé à deux campagnes et six autres y ont participé une seule fois, en 2003, 2004 ou 2005.

La moyenne des Z-scores de chaque laboratoire dont le calcul est expliqué dans le paragraphe 4.1 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) 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 l'ensemble des éléments. Le laboratoire L présente un Z-score en 2005 plus élevé que 3 en Ni due à un seul point aberrant.

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

ANNEXE 1 : Résultats bruts

Les tableaux 21 à 24 regroupent les résultats d'analyse délivrés par les laboratoires. Ils sont exprimés en ng/filtre. Les échantillons de poussières sont désignés Prél. 1, Prél. 2, Prél. 3, Prél. 4 ; les filtres vierges, Blanc 1 et Blanc 2. Les échantillons de poussière ont été envoyés aux laboratoires sous la désignation 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 21 : Concentrations en As mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
<i>Prél. 1</i>	45	49	40	48	150	30	68	< 75	50	47
<i>Prél. 2</i>	28	34	< 25	32	80	15	43	< 75	37	33
<i>Prél. 3</i>	13	16	52	16.7	70	10	25	< 75	17	17
<i>Prél. 4</i>	16	18	43	18	80	10	31	< 75	20	17
<i>Blanc 1</i>	< 10	< 10	< 25	< 0.1	< 50	< 10	6	< 75	3.6	0.5
<i>Blanc 2</i>	< 10	< 10	< 25	< 0.1	< 50	< 10	6	< 75	0.6	0

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

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
<i>Prél. 1</i>	41	41	42	51	50	48	59	37	50	49
<i>Prél. 2</i>	23	23	23	30	< 50	27	34	23	30	29
<i>Prél. 3</i>	7	9	< 10	13	< 50	9	16	7	9	9
<i>Prél. 4</i>	19	17	13	21	< 50	20	28	15	22	20
<i>Blanc 1</i>	< 10	< 5	15	1	< 50	< 2	6	< 4.5	0	0
<i>Blanc 2</i>	< 10	< 5	13	< 0.1	< 50	< 2	6	< 4.5	0	0

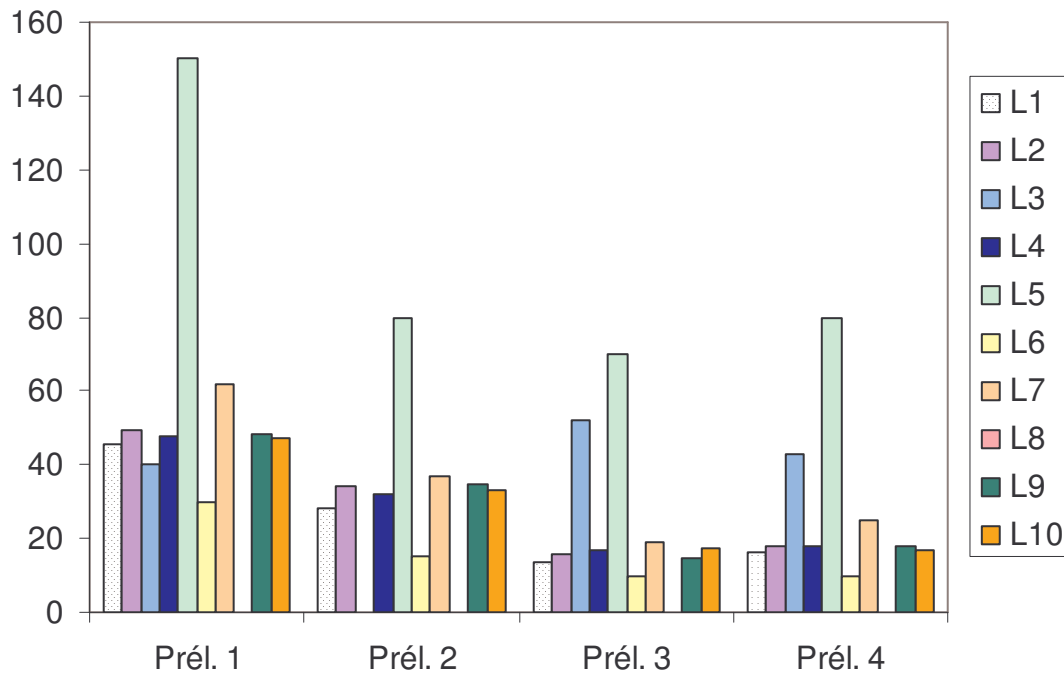
Tableau 23 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
<i>Prél. 1</i>	148	145	315	173	1900	195	412	115	203	164
<i>Prél. 2</i>	124	395	178	144	20000	165	360	< 100	177	135
<i>Prél. 3</i>	71	84	111	88	1050	105	344	< 100	127	80
<i>Prél. 4</i>	66	85	114	90	4200	105	333	< 100	156	83
<i>Blanc 1</i>	11	50	50	16	650	30	266	< 100	62	17
<i>Blanc 2</i>	23	46	35	25	300	30	266	< 100	114	15

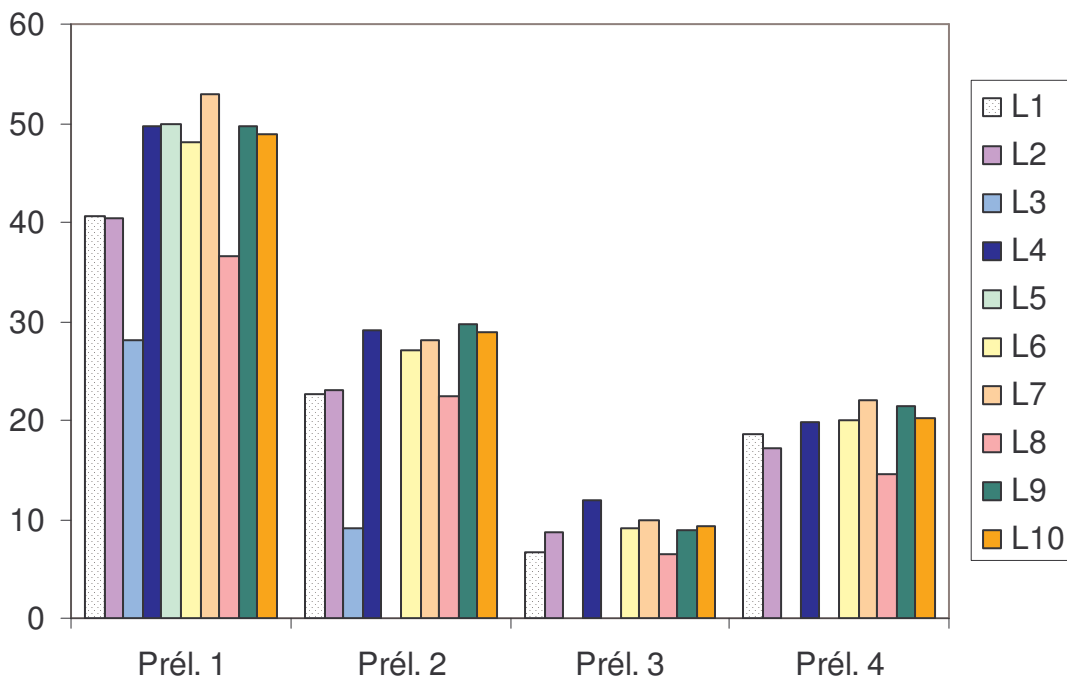
Tableau 24 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
<i>Prél. 1</i>	1738	1695	1075	2070	2020	1950	1976	1994	1848	1943
<i>Prél. 2</i>	1000	1050	631	1250	1250	1135	1123	1045	1128	1164
<i>Prél. 3</i>	329	322	114	414	440	350	403	315	353	367
<i>Prél. 4</i>	646	558	354	718	750	685	730	665	673	664
<i>Blanc 1</i>	< 10	< 10	< 25	4	50	< 50	30	6	10	3
<i>Blanc 2</i>	< 10	29	< 25	2	50	< 50	30	< 2.5	5	2

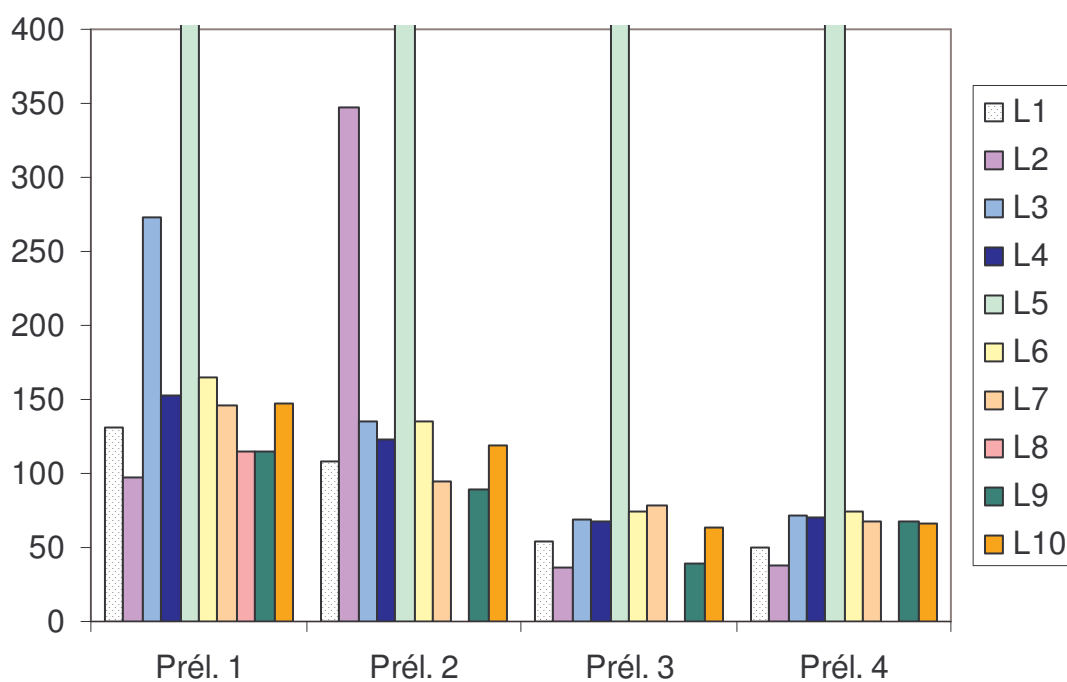
Les graphiques 11 à 14 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges lorsqu'elle a pu être déterminé).



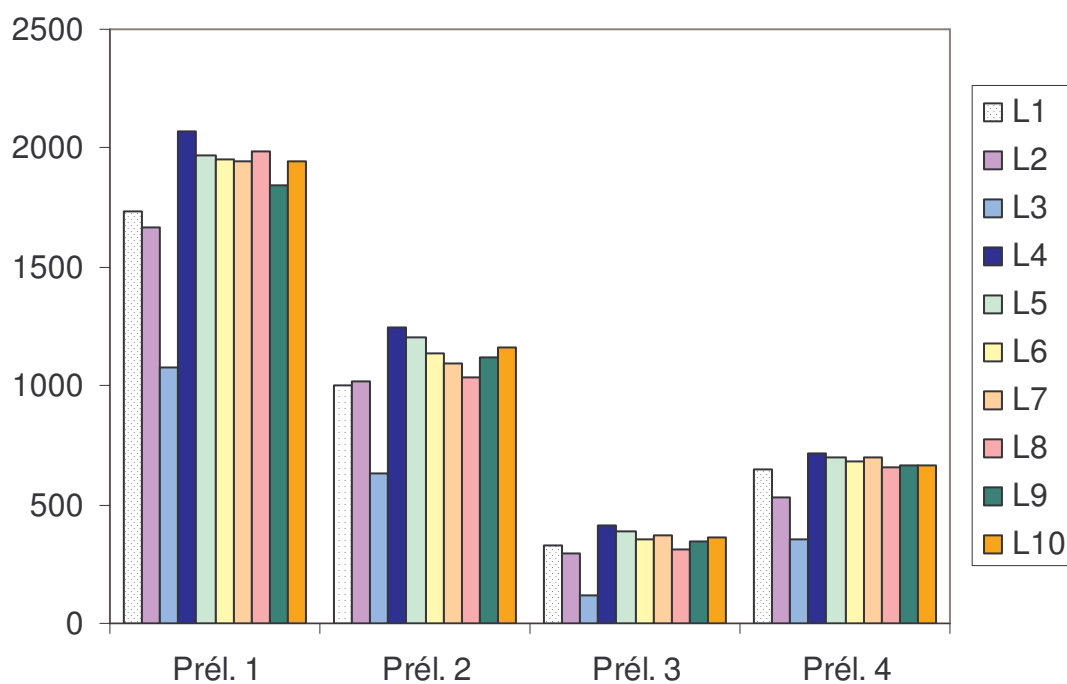
Graphique 11 : Concentrations en As sur les filtres empoussiérés



Graphique 12 : Concentrations en Cd sur les filtres empoussiérés



Graphique 13 : Concentrations en Ni sur les filtres empoussiérés



Graphique 14 : Concentrations en Pb sur les filtres empoussiérés

ANNEXE 2 : Z-score calculé à partir des résultats des laboratoires les plus "expérimentés"

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 les laboratoires les plus "expérimentés". La sélection des laboratoires a été faite sur les critères suivants :

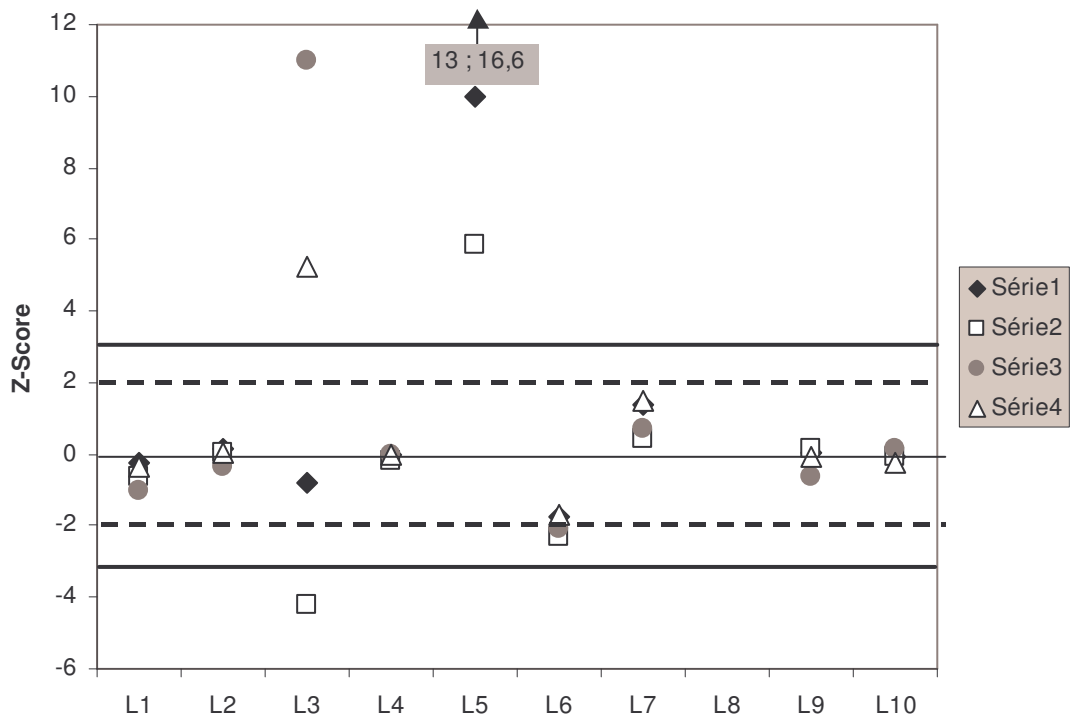
- le laboratoire détecte et quantifie les quatre éléments dans les échantillons proposés,
- le laboratoire ne présente pas de Z-scores hors de l'intervalle $[-3;3]$ dans l'interprétation fournie dans le corps principal du rapport.

Les laboratoires sélectionnés sont les laboratoires L1, L4, L6, L7, L9 et L10

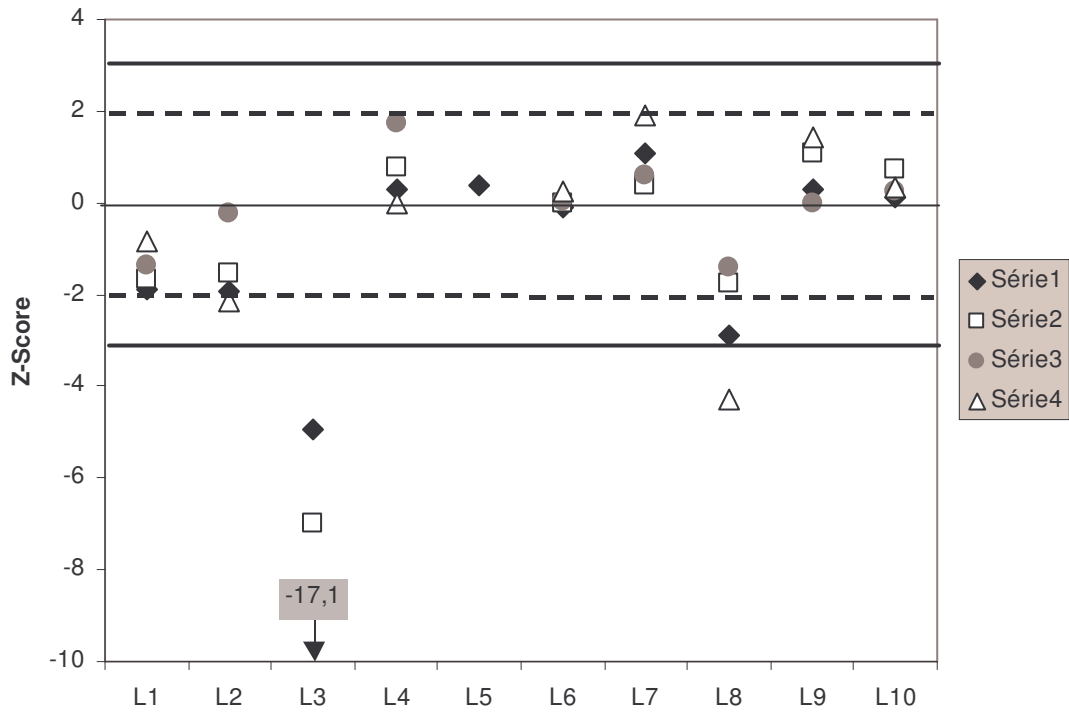
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" le test et de le rendre moins sélectif si la dispersion entre les laboratoires est importante. Le fait de sélectionner les laboratoires "expérimentés" pour calculer la valeur de référence et l'unité d'écart permet de limiter "l'assouplissement" du test.

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.

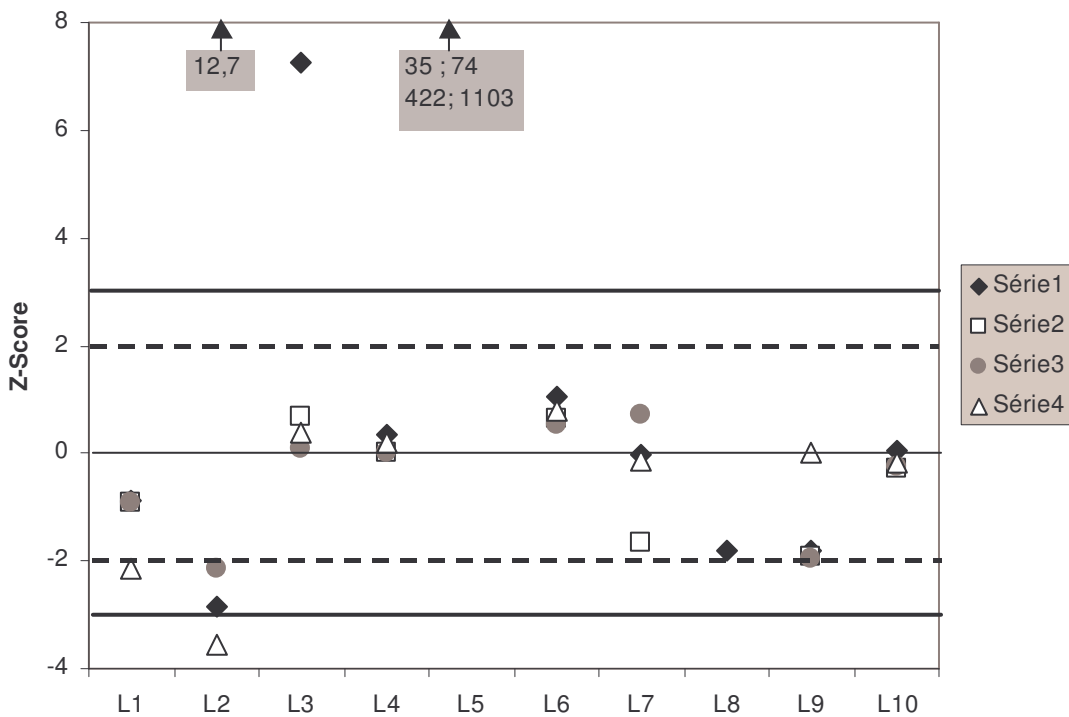
Les graphiques 15 à 18 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



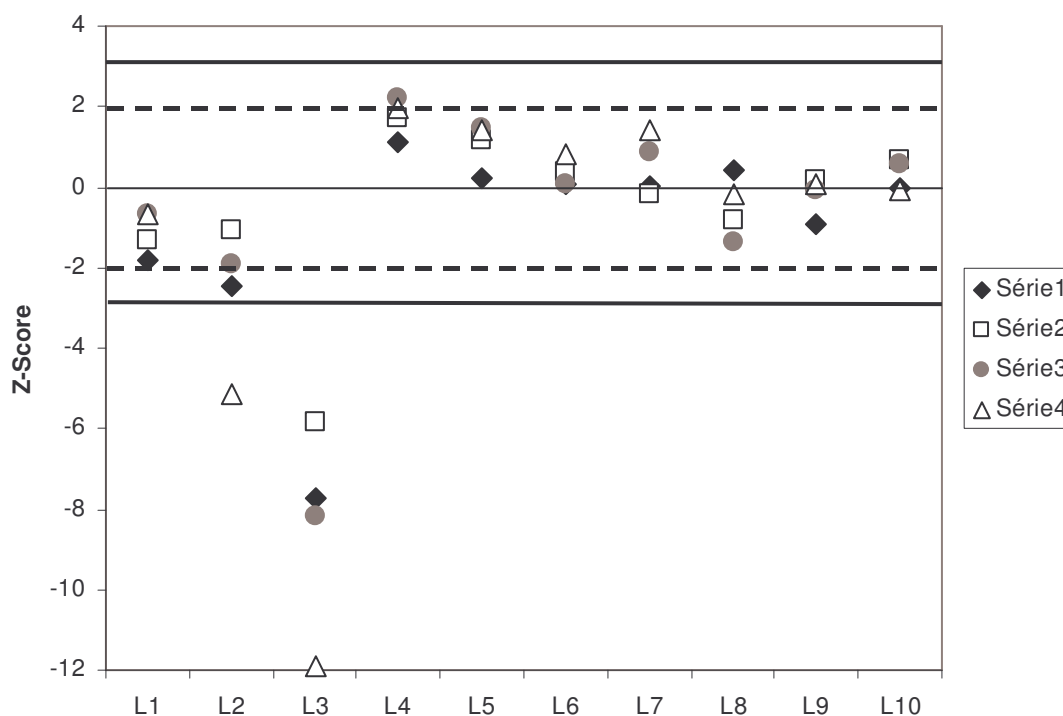
Graphique 15 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



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



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



Graphique 18 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Pb

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est globalement plus sévère que celui du corps principal de ce rapport mais ne remet pas en cause les observations préalablement effectuées

Quels que soient les éléments, le nombre de laboratoires qui présentent une ou des valeurs en dehors de l'intervalle $[-3;3]$ est identique. Les laboratoires L2, L3, L5 et L8 montrent tous une ou plusieurs valeurs en dehors de l'intervalle de tolérance.

Nous avons estimé une incertitude relative moyenne (intervalle de confiance de 95 %) sur les mesures réalisées par les laboratoires L1, L4, L6, L7, L9 et L10 en multipliant par un facteur 2 l'écart type et en le divisant par la valeur de référence (la médiane). Les résultats sont présentés dans le tableau 25 ci-dessous. Les incertitudes calculées sont inférieures aux recommandations des directives pour le Cd et le Pb. Elles sont par contre du même ordre de grandeur ou supérieures respectivement pour le Ni et l'As alors que nous sommes à des niveaux de concentrations très inférieures à celles des valeurs cibles. Cela souligne l'intérêt de poursuivre l'effort en matière de suivi de la qualité et de l'homogénéité des analyses de métaux dans l'air ambiant dont les concentrations extrêmement faibles représentent un défi analytique permanent.

Tableau 25 : Incertitudes sur la mesure des métaux As, Cd, Ni et Pb calculées à partir des résultats des laboratoires L1, L4, L6, L7, L9 et L10

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
<i>Prél.1</i>	42	17	24	12
<i>Prél.2</i>	47	19	28	15
<i>Prél.3</i>	38	39	43	16
<i>Prél.4</i>	53	12	25	8

*Extrait de l'annexe technique de la convention avec le
MEDD relative aux travaux LCSQA 2005*

PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

(Etude conjointe EMD-LNE)

OBJECTIFS

- Aider les réseaux à assurer la qualité et l'homogénéité des mesures sur l'ensemble du territoire français (production de filtres de comparaisons inter-laboratoires, distribution de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée).
- Développer les méthodes analytiques de manière à étendre la gamme des métaux mesurés.

TRAVAUX ANTÉRIEURS ET EN COURS

Ces travaux sont menés dans le cadre du programme ADEME de mesure des métaux lourds en réseaux. L'EMD joue un rôle de conseiller technique et de maître d'œuvre en assurance-qualité auprès des réseaux impliqués.

Les travaux suivants sont en cours :

- Dans un objectif de qualité et d'homogénéité des mesures sur l'ensemble du territoire français, nous conseillons les AASQA sur la mise en œuvre du prélèvement et de l'analyse des métaux dans les particules et nous leur fournissons des filtres en fibre de quartz, de qualité contrôlée.
- En 2003 et en 2004, nous avons réalisé deux exercices de comparaison inter-laboratoires pour la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb sur des échantillons de particules prélevés en parallèle. Ces exercices ont permis de montrer la qualité des résultats fournis par la majorité des laboratoires, mais aussi de mettre en évidence les problèmes rencontrés par certains.

Les travaux sur les métaux lourds ont débuté en 1999 et sont décrits dans les rapports d'activité 1999, 2000, 2001, 2002 et 2003.

TRAVAUX COMPLÉMENTAIRES ET NOUVEAUX PROPOSÉS

- Nous poursuivrons notre rôle de conseil auprès des AASQA, ainsi que la fourniture de filtres en fibre de quartz de qualité contrôlée.
- Nous proposons d'organiser un troisième exercice de comparaison inter-laboratoires à l'image de ceux pratiqués en 2003 et 2004. En plus des filtres prélevés en parallèle, des solutions élaborées à partir d'échantillons de particules prélevées dans l'air ambiant et certifiées par le LNE seront envoyées aux laboratoires participant à l'exercice.

- Lorsque les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air réalisent la mesure des métaux As, Cd, Ni et Pb dans l'atmosphère, ils ciblent généralement de gros émetteurs industriels. En tenant compte du secteur d'activité visé, il peut s'avérer intéressant d'ajouter aux éléments As, Cd, Ni et Pb des métaux qui ne sont pas visés par les directives européennes, mais qui peuvent servir en tant que traceurs des rejets de l'usine étudiée. Afin de répondre au mieux aux attentes des associations concernant ces mesures non réglementaires et d'anticiper un éventuel élargissement de la gamme des métaux réglementaires, nous proposons de tester la méthode analytique actuellement utilisée (méthode normalisée par le CEN) pour la mesure des métaux Cr, Cu, Fe, Mn, V et Zn. Ces métaux présentent un intérêt prospectif particulier, car ils sont déjà mesurés à l'émission en France et dans l'air ambiant dans d'autres pays européens, notamment en Allemagne (norme VDI). Les principaux travaux à réaliser sont la vérification des teneurs induites par les filtres pour ces nouveaux éléments et le contrôle de l'efficacité des acides de la méthode de minéralisation. Ces travaux pourraient contribuer à l'élaboration d'une norme sur la mesure des métaux dans les particules.

COLLABORATIONS

- LNE
- Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- Le Comité Européen de Normalisation,
- MATE, ADEME.