

### Note technique

*Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement*

#### VERIFICATION DE LA QUALITE ET VEILLE TECHNOLOGIQUE SUR LES FILTRES UTILISES POUR LA MESURE DES METAUX DANS LES PM10

Laurent Alleman (LCSQA /IMT Lille Douai)

#### SYNTHESE

---

Comme chaque année, le LCSQA/IMT Lille Douai assure un rôle de conseil, de transfert de compétence et d'expertise vers les AASQA, soit directement ou par l'intermédiaire de groupe de travail dans le domaine de la mesure des polluants métalliques dans les particules atmosphériques. Ce travail inclue notamment la fourniture de filtres vierges en fibre de quartz permettant une assurance qualité et une homogénéité sur les filtres utilisés au niveau national. En 2018, 1825 filtres vierges en fibre de quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 9 AASQA différentes après avoir été contrôlés et caractérisés chimiquement vis à vis de leurs teneurs en métaux et métalloïdes. Dans le cadre du programme CARA, les analyses des métaux, métalloïdes et éléments majeurs des échantillons de PM<sub>10</sub> collectés à Nogent sur Oise, en Guadeloupe et en Martinique pendant l'année 2017 ont permis, suite à un traitement statistique (ACP, PMF) l'identification des principales sources de particules affectant la zone (site récepteur) et leurs contributions relatives à la masse des PM<sub>10</sub> (voir note CARA).

## 1. CONTEXTE

---

Depuis 2007, une surveillance est effectuée par l'ensemble des AASQA de façon continue ou ponctuelle, pour le Pb, As, Cd et Ni dans les PM<sub>10</sub> en accord avec les directives européennes (2008/50/CE et 2004/107/CE modifié par la directive 2015/1480/CE).

Les objectifs de l'IMT Lille Douai, au sein du LCSQA, sont :

- d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissances auprès des AASQA concernant l'analyse des métaux dans l'air ambiant,
- de procéder à des analyses et des études permettant de garantir la qualité des résultats,
- de participer activement aux travaux de normalisation français (AFNOR X43D) et européens (WG14, WG20, WG44),
- de réaliser une veille technologique sur les nouvelles méthodes de prélèvement et d'analyse susceptibles d'optimiser les coûts et de faciliter l'acquisition de données, tout en respectant les objectifs de qualité,
- de participer à la valorisation des activités de surveillance et des études menées en collaborations avec les AASQA.

## 2. INTRODUCTION

---

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de polluants particuliers (directives 2008/50/CE et 2004/107/CE modifiées par la directive 2015/1480/CE, ainsi que le décret et l'arrêté du 21 octobre 2010). La quatrième directive fille de 2004 rend obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni venant s'ajouter à celle du Pb dans les particules PM<sub>10</sub> en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence NF EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente.

La surveillance des métaux sur le territoire français est réalisée par l'ensemble des AASQA, lors de prélèvements en continu ou ponctuels, dans le cadre de la surveillance réglementaire.

Dans ce contexte, le rôle du LCSQA-IMT Lille Douai inclus à la fois du développement métrologique (test de nouveaux supports de prélèvement et mise au point de méthodes de mesures), des travaux visant à assurer l'homogénéité et la justesse des mesures réalisées par les AASQA (conseils au réseau, test et/ou distribution de filtres vierges en fibre de quartz, élaboration de filtres de tests impactés de PM<sub>10</sub>, campagnes de comparaison inter-laboratoire tous les deux ou trois ans) mais aussi vers de la veille technologique (méthodologies et instrumentations), de la réflexion sur la stratégie de prélèvement et de la valorisation des mesures dans le cadre du programme CARA.

En 2018, les travaux réalisés dans le cadre du LCSQA ont porté sur les actions suivantes :

- La transmission de connaissances techniques auprès des AASQA et des laboratoires associés.
- La fourniture de filtres vierges en fibre de quartz. Des filtres sont achetés par lots et leurs caractéristiques chimiques sont contrôlées, avant d'être redistribués aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2018, 1825 filtres en fibre de quartz (Pall et

Whatman) ont été distribués auprès de 9 AASQA différentes. Le faible nombre de filtres fournis cette année est lié au fait que cette action n'a pas été financée en 2018 et que seuls les filtres encore en stock ont ainsi pu être distribués. Pour les prochaines années, il a été proposé aux AASQA qu'elles achètent directement les filtres auprès de fournisseurs et que le LCSQA-IMT Lille Douai se charge d'effectuer les tests et calculs de limite de détection/quantification sur 10 filtres envoyés par les AASQA qui le souhaitent.

- L'analyse des métaux, métalloïdes et éléments majeurs dans des échantillons de PM<sub>10</sub> collectés dans le cadre du programme CARA à Nogent sur Oise, Guadeloupe et Martinique pendant l'année 2017 et le traitement statistique (ACP, PMF) pour l'identification des principales sources de particules affectant la zone (site récepteur) et leurs contributions relatives à la masse des PM<sub>10</sub>.
- La participation au GT « Caractérisation chimique et sources des PM ».

### 3. TRANSMISSION DES CONNAISSANCES

---

Depuis 1999, grâce à des collaborations avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés dans le cadre de programmes de recherche (ANR, ADEME, PRIMEQUAL, ANSES ...), à notre participation aux groupes de travail européens sur les normes NF EN 14902 et EN 15841 ou AFNOR (NF X43-014) ainsi qu'aux inter-comparaisons européennes (EMEP, JRC, IRMM, NILU, NRC), IMT Lille Douai a acquis une expérience théorique et pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques en suspension dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques. De ce fait, une partie de notre travail consiste à transférer notre expertise vers les AASQA. Cet échange se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriels avec les AASQA et leurs laboratoires prestataires, incluant notamment la problématique de la gestion des blancs de filtre.
- par une aide aux AASQA pour la sélection de laboratoires d'analyse. Un questionnaire et une procédure ont été rédigés à cet effet (rapport métaux LCSQA, annexe 2, 2009). Un kit de test (filtres, matériau de référence certifié) peut également être envoyé au laboratoire désigné dont les résultats d'analyse sont ensuite évalués par nos soins.
- de façon plus générale, par la rédaction et l'implémentation du guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant (LCSQA 2/2 : Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, 2007). La dernière version incluant la mesure des métaux dans les dépôts est parue en 2012.
- par notre transfert d'expertise dans le cadre du groupe de travail sur les incertitudes (concernant les métaux), du groupe de travail sur la caractérisation des PM (GT CCSPM) et du comité de suivi (CS Benzène, Métaux, HAP).
- plus en amont, en participant aux groupes de travail français et européens sur la normalisation de la mesure des métaux dans l'air ambiant (WG14 : NF EN 14902) ou dans les retombées atmosphériques (GT X43D : X43-014 modifiée, WG 20 : EN 15841) et sur la normalisation des méthodes d'évaluation des sources de PM (WG44 : Source apportement).
- enfin, par la valorisation et la diffusion des travaux du LCSQA-IMT Lille Douai au travers de communications scientifiques : une publication issue des essais de

terrains pour la norme EN 15841 est parue en 2010 dans Journal of Environmental Monitoring (Aas et al., 2010). Les résultats d'intercomparaison du JRC sur les métaux réglementés dans l'air ambiant ont été publiés en 2011 dans Atmospheric Environment (Gerboles et al., 2011). Les travaux sur les échantillons CARA prélevés sur le site de Lens ont permis la publication d'un article sur l'identification des sources de PM<sub>10</sub> dans la région Nord-Pas de Calais (Waked et al., 2014) et en Rhône Alpes (Srivastava et al., 2018).

## 4. FOURNITURES DE FILTRES VIERGES

---

Les particules PM<sub>10</sub>, réglementées au niveau européen, sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour l'analyse des métaux. La qualité des filtres vierges est donc un facteur important de la méthode de mesure car les teneurs en métaux cibles inclus dans leurs matrices peuvent générer un biais lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement significatif pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants en quartz peuvent parfois être du même ordre de grandeur que les teneurs dans les PM<sub>10</sub> prélevées dans l'air ambiant (sites ruraux ou périurbains). Le rôle de l'IMT Lille Douai dans le choix des filtres s'articule jusqu'à présent autour de deux actions : (1) l'achat en lot pour réduire les coûts et assurer l'homogénéité des supports, le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz aux AASQA; (2) une veille auprès des différents fournisseurs concernant le type et la qualité des filtres disponibles sur le marché.

### 4.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse (vérifiée jusqu'à présent) que la qualité des filtres est relativement homogène dans un même lot de fabrication, les filtres distribués aux AASQA sont achetés par lots généralement de 3000 à 4000 filtres. Des contrôles de la teneur en métaux (As, Cd, Ni, Pb) sont réalisés avant la mise en service de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres apparu sur le marché.

Ils sont effectués en prélevant de façon aléatoire dix filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant les préconisations de la norme NF EN 14902 pour l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub> à savoir: solubilisation par minéralisation au four micro-ondes à 220°C pendant 20 mn en milieu HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3/1) puis analyse des métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) par ICP-MS avec cellule de collision (gaz He) et/ou de réaction (gaz H<sub>2</sub>).

### 4.2 Fournitures de filtres en fibre de quartz

Jusqu'à présent, les filtres de 47 mm de diamètre fournis aux AASQA sont, soit des filtres Whatman GE de type QMA, soit des filtres Pall Gelman de type Tissuquartz QAT-UP. Ils sont à utiliser uniquement pour des prélèvements hebdomadaires afin de limiter les problèmes de contamination (valeur de blanc non négligeable pour le Ni notamment, issu de la matrice quartz, voir données dans les tableaux ci-après).

Au cours de l'année 2018, nous avons distribué 1825 filtres auprès de 9 AASQA provenant de la marque Whatman (1 lot de fabrication) et de la marque Pall (1 lot). Les teneurs moyennes des 4 éléments ciblés sont rappelées, par numéro de lot dans les tableaux 1 et 2.

**Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 19961**

	As	Cd	Ni	Pb
<b>Teneur (ng/filtre)</b>	0,2	0,1	19,2	1,5
<b>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</b>	0,04	0,01	0,8	0,1
<b>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</b>	0,1	0,1	34,2	1,6

**Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9729012**

	As	Cd	Ni	Pb
<b>Teneur (ng/filtre)</b>	0,3	0,1	33,1	6,6
<b>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</b>	0,04	0,01	0,8	0,1
<b>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</b>	0,4	0,1	16,0	4,9

Les analyses en V, Cu, Mn, Co, Cr et Zn ont également été effectuées sur ces lots de filtres mais ne sont données qu'à titre indicatif (Tableaux 3 et 4) car cela concerne des éléments non réglementés dans l'air ambiant. En effet, la méthode utilisée (NF EN 14902 : 2005 avec mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) n'a pas été validée au niveau européen pour ces éléments, notamment dans le cas du Cr (taux de récupération trop faible < 70% et blancs parfois élevés par rapport aux concentrations dans les PM<sub>10</sub>). Des travaux précédents du LCSQA IMT Lille Douai (rapport LCSQA, 2014) ont toutefois montré qu'à l'exception du Cr, ces éléments étaient mesurables et l'application de la norme EN 14902 permettait d'obtenir des critères de qualité comparables aux métaux réglementés.

**Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 19961**

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<b>Teneur (ng/filtre)</b>	0,2	5,7	8,3	0,3	107	28,4
<b>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</b>	0,04	0,1	0,1	0,01	1,2	10,2
<b>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</b>	0,2	7,3	6,6	0,5	56	91

**Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9729012**

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<b>Teneur (ng/filtre)</b>	0,4	37,7	33,8	21,6	21,6	431
<b>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</b>	0,04	0,1	0,1	0,01	1,2	10,2
<b>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</b>	0,4	29,5	16,5	22,7	23	141

Les limites de détection méthodologique ( $LD_{\text{méth.}}$ ) et technique ou analytique ( $LD_{\text{techn.}}$ ) sont calculées respectivement à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges (incluant donc la procédure de minéralisation de ces filtres) et de dix blancs d'acide (incluant la variabilité analytique) suivant la formule générale :  $LD = 3 \times \sigma$ , avec  $\sigma$  l'écart-type calculé à partir de la moyenne des dix mesures de concentrations. La  $LD_{\text{méth.}}$  reflète surtout les variations des teneurs en élément contenu dans les filtres vierges.

**Tableau 5 : Valeurs cibles et seuils d'évaluation inférieur (SEI ou LAT) de la directive et concentrations moyennes françaises (AASQA) dans l'air ambiant en site urbain de fond (2000 - 2005) exprimés en ng/filtre pour des prélèvements hebdomadaires (168 m<sup>3</sup>).**

	As	Cd	Ni	Pb
<b>Valeurs cibles</b>	1008	840	3360	84000
<b>LAT (Seuil min.)</b>	403	336	1680	42000
<b>Valeurs moyennes en France (ng/filtre)</b>	0,4	0,1	16,0	4,9

Dans le tableau 5, les valeurs cibles de la 1<sup>ère</sup> et 4<sup>ème</sup> directive ont été multipliées par 168 (volume d'une semaine de prélèvement à 1m<sup>3</sup>/h) pour être exprimées en ng/filtre au lieu de ng/m<sup>3</sup>. Ces teneurs sont très inférieures (d'un facteur 10 à 100) au Seuil d'Evaluation Inférieur (SEI ou LAT) ou aux teneurs moyennes urbaines françaises pour des prélèvements hebdomadaires (Tableau 5).

### 4.3 Analyse des métaux dans les filtres en fibre de quartz fournis par les AASQA

La fourniture de filtres vierges validés en amont n'ayant pas été financée en 2018, seuls les filtres encore en stock à l'IMT Lille Douai ont pu être distribués. Cette procédure n'étant plus possible dans les prochaines années, il a été proposé aux AASQA qu'elles achètent directement les filtres auprès de fournisseurs et que le LCSQA-IMT Lille Douai se charge d'effectuer les tests et calculs de limite de détection/quantification sur 10 filtres envoyés par les AASQA qui le souhaitent.

C'est ce qui a été réalisé pour Airparif en 2018 sur des filtres QMA (lot 16823547)

**Tableau 6 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 16823547**

	As	Cd	Ni	Pb
<b>Teneur (ng/filtre)</b>	< LD techn	< LD techn	78,6	8,9
<b>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</b>	0,68	0,19	19,3	1,0
<b>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</b>	0,5	0,3	46,5	5,5

**Tableau 7 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 16823547**

	V	Cu	Mn	Co	Cr	Zn
<b>Teneur (ng/filtre)</b>	0,9	20,6	20,6	2,1	292,9	203,6
<b>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</b>	0,72	3,2	4,5	0,95	35,9	143,0
<b>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</b>	0,4	13,8	11,5	1,4	160	457

## 5. IDENTIFICATION DES SOURCES DE PM<sub>10</sub> COLLECTES DANS LE CADRE DU PROGRAMME CARA

---

Cette étude vise à déterminer les principales sources d'émissions et l'origine géographique des particules PM<sub>10</sub> affectant la qualité de l'air sur différents sites du programme CARA. L'objectif consiste notamment à mettre en évidence l'origine des particules associées aux dépassements de concentrations en PM<sub>10</sub> sur la zone étudiée. En effet, certaines régions françaises (Nord-Pas de Calais, Rhône-Alpes, Ile-de-France, Provence-Alpes-Côte d'Azur, ...) présentent des dépassements de seuil en PM<sub>10</sub> (> 50µg/m<sup>3</sup> en moyenne journalière plus de 35 jours/an) et se trouvent dans l'obligation de prendre des mesures vis-à-vis de la réglementation européenne.

### 5.1 Principe

Des particules ont été collectées quotidiennement en 2017 sur filtres en fibre de quartz (150 mm) à l'aide d'un Digital DA80 (débit de 30 m<sup>3</sup>/h) sur les sites de Nogent sur Oise, Guadeloupe et Martinique. Un filtre tous les trois jours a été sous-échantillonné à l'aide d'un poinçon de 47 mm et distribué aux différents partenaires de ce projet (INERIS, LGGE-Grenoble, IMT Lille Douai) en vue de l'analyse de l'EC/OC, des anions-cations, de composés organiques traceurs (alcool, sucres) et de métaux et métalloïdes.

IMT Lille Douai étant en charge de l'analyse des éléments métalliques traces et majeurs a reçu plusieurs dizaines d'échantillons ainsi que 8 à 10 filtres vierges provenant de chaque site, pour la détermination des blancs de filtres et des limites de détection méthodologiques. Au total, 37 éléments métalliques, majeurs et traces, ont été analysés par ICP-MS (Perkin Elmer NexION 300X).

### 5.2 Préparation et analyse des échantillons du programme CARA

Les filtres ont été stockés dans leurs boîtes de pétri à -20°C puis ont été minéralisés en milieu acide au four micro-onde selon les préconisations de la norme EN 14902 :2005 (mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 200°C). Des échantillons de NIST SRM 1648a et des filtres vierges en quartz ont été minéralisés en parallèle pour valider la procédure de digestion acide.

Les solutions de minéralisation ont été complétées à 50 mL à l'aide d'eau ultrapure pour former les solutions mères. Ces solutions ont ensuite été diluées 2 à 10 fois avant d'être analysées en triplicat.

Des échantillons de contrôle qualité (solutions multi-élémentaires certifiées et rattachées au NIST) à 400 ppt et des blancs de la matrice acide ont été analysés tous les 5 à 10 échantillons pour valider la procédure analytique et estimer les incertitudes de mesure.

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

Les concentrations exprimées en  $\text{ng}/\text{m}^3$  sont calculées pour chaque échantillon après soustraction de la moyenne des blancs de filtres pour chaque élément validé. Les incertitudes de mesures sont estimées sur la base des blancs de filtre vierges, des limites de détection, de la répétabilité des contrôles de qualité, du taux de recouvrement des MRC et de l'incertitude du volume de prélèvement (Waked et al., 2014).

### 5.3 Résultats et interprétation des analyses

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

Ils sont notamment comparés aux résultats obtenus sur les différents sites CARA et au cours des années précédentes. Les données en éléments métalliques viennent compléter les bases de données des autres composés analysés (EC, OC, Anions, Cations, sucres, ...) en vue de l'utilisation de modèles de types sources-récepteurs (US EPA PMF 5.0 - *Positive Matrix Factorization*) permettant d'identifier et d'estimer les contributions relatives des principales sources d'émissions de  $\text{PM}_{10}$  (Waked et al., 2014 ; Srivastava et al., 2018). Ces travaux de recherche ont montré l'intérêt de ce type d'étude pour une meilleure compréhension des sources locales ou régionales à l'origine de la formation des particules  $\text{PM}_{10}$ . C'est une étape indispensable en vue de définir des actions prioritaires (par l'intermédiaire de PPA par exemple) pour la réduction des émissions de particules d'origine anthropique locales ou régionales.

## 6. CONCLUSIONS

---

Les travaux réalisés en 2018 par le LCSQA-IMT Lille Douai ont porté notamment sur la fourniture de 1825 filtres vierges en fibre de quartz auprès de 9 AASQA permettant d'obtenir une assurance qualité et une homogénéité sur les filtres utilisés. Cette méthode sera remplacée par l'analyse de lots de filtres en quartz achetés et fournis directement par chaque AASQA afin de maintenir l'assurance qualité rendue indispensable au vu des faibles teneurs en métaux actuellement mesurées dans l'air au niveau national.

Dans le cadre du programme CARA, les analyses des métaux, métalloïdes et éléments majeurs des échantillons de  $\text{PM}_{10}$  collectés à Nogent sur Oise, en Guadeloupe et Martinique pendant l'année 2017 permettent par analyse statistique (PMF) l'identification des principales sources de particules affectant le site récepteur et leurs contributions relatives à la masse des  $\text{PM}_{10}$  collectées.



## 7. REFERENCES

---

- **Waked A., O. Favez, L. Y. Alleman, C. Piot, J.-E. Petit, T. Delaunay, E. Verlinden, B. Golly, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo, and E. Leoz-Garziandia (2014)** Source apportionment of PM10 in a North-Western Europe regional urban background site (Lens, France) using Positive Matrix Factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3325-3346.
- **Srivastava D., S.Tomaz, O. Favez, G-M. Lanzafame, B. Golly, J.-L. Besombes, L. Y. Alleman, J.-L. Jaffrezo, V. Jacob, E. Perraudin, E. Villenave and A. Albinet (2018)**. Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1: a one-year campaign in Grenoble (France), *Science of the Total Environment*, Vol 624, pp 1598-1611, 15/05/2018.