

Métaux toxiques : Projet de norme CEN et programme de validation européen

présenté par Antoine Robache

✉ robache@ensm-douai.fr

Objectifs du GT CEN TC264/WG14

- Rédaction d'une méthode de référence pour la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb dans l'aérosol atmosphérique
- Cahier des charges fixé par la future directive fille (projet de mars 2004) et par la directive 99/30/EC

➤ Valeur cible pour chaque élément

	As	Cd	Ni	Pb
Valeur cible (ng/m³)	6	5	20	500
Incertitude (%)	40	40	40	25

- ### ➤ Méthode de prélèvement et d'analyse
- ✓ prélèvement suivant la norme EN 12341
 - ✓ mise en solution des échantillons
 - ✓ analyse par spectrométrie atomique (GFAAS ou ICP-MS)

Choix et organisation du WG 14

- Choix techniques et rédaction d'un projet initial
 - Prélèvement par LVS + possibilité HVS
 - Mise en solution par minéralisation micro-ondes avec contrôle de température
- Programme de validation minimum
 - Validation en laboratoire
 - Validation sur le terrain
- Rédaction de la norme
 - Projet soumis à enquête TC
 - Révision et fin de la rédaction
 - Enquête finale CEN

Programme de validation minimum : tests en laboratoire

- Objectif : choix et validation des conditions opératoires
- Implication de deux laboratoires (UK et D)
- Tests / critères de sélection
 - Analyse de filtres vierges / limites de détection
 - Analyse de matériaux de référence / efficacité d'attaque
- Implications
 - Mélange acide $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ privilégié par rapport à HNO_3/HF
 - Utilisation en parallèle de filtres en fibre de quartz et en nitrate de cellulose

Programme de validation minimum : tests de terrain

- Objectif : valider l'ensemble de la méthode prélèvement et évaluer sa répétabilité pour le calcul de l'incertitude globale
- Essais mis en oeuvre
 - Prélèvement sur 4 sites en europe (G-B, D, E, B) pendant 20 jours
 - Participation de 4 laboratoires se répartissant les échantillons de 8 préleveurs (soit un total de 640 échantillons)
- Conditions opératoires
 - Prélèvements par LVS sur 24 h sur filtres en nitrate de cellulose et en fibre de quartz (50 % - 50 %)
 - Analyses par ICP-MS et GFAAS après mise en solution par minéralisation micro-ondes en milieu $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Programme de validation minimum : tests de terrain

- Concentrations très variables d'un site à l'autre.

	As	Cd	Ni	Pb
E	0,7	0,35	1,5	25
GB	1,7	3,8	4,0	85
D	3,3	0,36	3,6	26
B	82,8	9,3	15,8	944

- Traitement des résultats en vue de la validation

Calcul de l'incertitude (%) pour une concentration équivalente à la valeur cible

	As	Cd	Ni	Pb
GFAAS	18	13	21	7
ICP-MS	14	17	9	12

Contenu du projet de norme : prélèvement

- Préleveur conforme à la norme EN 12341
 - LVS : mise en solution de l'intégralité du filtre
 - HVS : mise en solution d'une partie du filtre impliquant un test d'homogénéité sommaire
- Durée conseillée : 24 h, mais possibilité d'allonger ou de réduire en fonction des concentrations (termes identiques à la norme EN 12341)
- Critères sur les filtres
 - Efficacité minimale de rétention de 99,5 %
 - Impuretés métalliques suffisamment faibles pour des limites de détection inférieures ou égales au dixième des valeurs cibles

Contenu du projet de norme : mise en solution et analyses

- Minéralisation micro-ondes en milieu fermé programmée en température
 - augmentation progressive jusqu'à 180 °C en 20 mn
 - puis augmentation jusqu'à 220 °C et maintien pendant 20 mn
- Mélange acide : $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou HNO_3/HF
- Analyses par GFAAS ou ICP-MS
- Introduction d'échantillons de contrôle (suivi d'étalonnage, solution de contrôle, MCR, blanc réactif, filtres vierges)
- Souplesses et rigidités de la méthode
 - Modifiables : acides, programme de température, filtres
 - Fixés : mode de chauffage, technique d'analyse

Contenu du projet de norme : critères de performance

- Calcul de la limite de détection à partir de 10 filtres vierges

$LD = 3 \times \text{écart-type sur les filtres vierges}$

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/m³)	0,6	0,5	2	50

- Recouvrement sur un matériau certifié de référence (MCR) : 10 prises d'essais d'un MCR (ex : NIST 1648)

	As	Cd	Ni	Pb
Recouvrement (%)	85-115	90-110	85-115	90-110

- Homogénéité du plomb sur un filtre HVS : écart-type relatif inférieur à 5 % pour l'analyse de sous-échantillons couvrant au minimum 30 % de la surface totale du filtre

Projet de document pour la démonstration de l'équivalence

- Objectif du document : définir une méthode globale permettant de tester une méthode « candidate » par rapport à une méthode de référence (concerne les polluants gazeux, comme les polluants particulaires)
- Philosophie : la méthode « candidate » doit remplir les objectifs de qualité fixés pour la méthode de référence
- Type d'évaluation
 - Uniquement en laboratoire pour des variantes sur la méthode d'extraction
 - En organisant des campagnes de terrain pour des modifications telles que la technique d'analyse ou de prélèvement
- Contraintes associées à la démonstration de l'équivalence
 - Le laboratoire de test doit être indépendant des fournisseurs et constructeurs de matériel, répondre aux exigences de la EN 17025
 - Les tests à réaliser sur le terrain représentent l'analyse de 640 échantillons prélevés lors de quatre campagnes