

Métaux toxiques : travaux français du point de vue du LCSQA

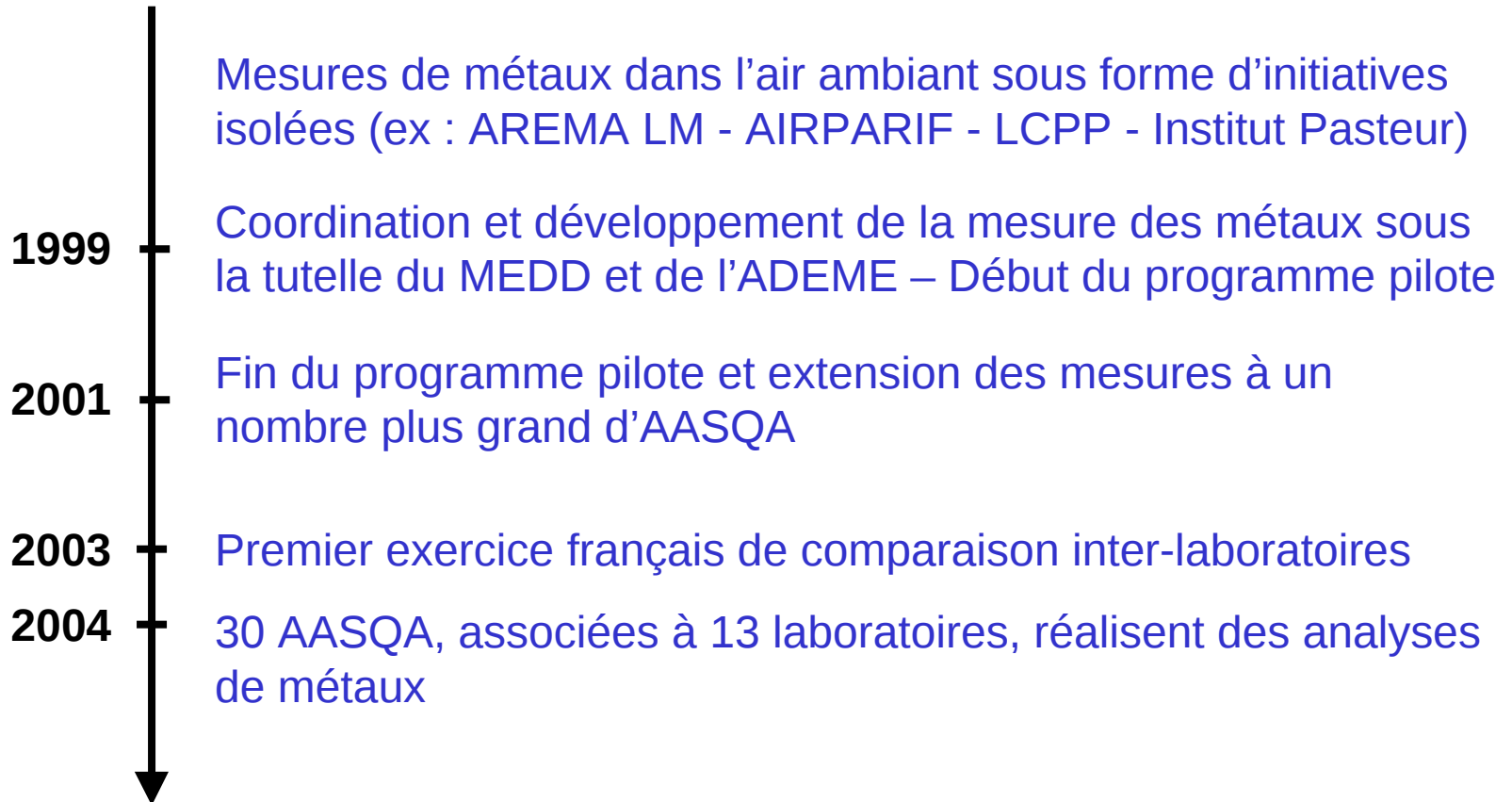
présenté par Antoine Robache

✉ robache@ensm-douai.fr

Thèmes exposés

- Historique des mesures et situation actuelle
- Le soutien technique apporté par l'EMD
- Les choix analytiques dans les laboratoires français : leur validation et la situation vis-à-vis du projet de méthode de référence
- Quelles stratégies pour la surveillance ?

Historique de la mesure des métaux



Qui sont les laboratoires ?

- Différents types de laboratoires
 - Les laboratoires « commerciaux » : Micropolluants Technologie (6), Carso Lyon (5), Wessling (3), Ianesco (2), Laboratoire de Rouen (2)
 - Les laboratoires « historiques » : LCPP (1), Institut Pasteur de Lille (1)
 - Les laboratoires locaux : IEEB (1), CCM de La Rochelle (1), UMEG (1), Atmo Picardie (1), CCM de l'ULCO (1), Université de la Réunion (1)
- Des caractéristiques différentes en termes de
 - Coût (varient de 46 € à 100 € avec une moyenne autour de 70 €)
 - Qualité (résultats aux tests et à la première comparaison)

Rôle de l'EMD

- Tester et valider des méthodes et des techniques de mesure
- Réaliser le lien entre la normalisation européenne et la pratique française
- Assurer un soutien technique aux AASQA
 - Information par l'intermédiaire de rapports
 - Conseils personnalisés par e-mail ou par téléphone
 - Fourniture de filtres vierges pour les prélèvements hebdomadaires
 - Tests des laboratoires d'analyse
 - Organisation d'exercices de comparaison inter-laboratoires

Contrôle et fourniture de filtres vierges

- Tester et distribuer des filtres en fibre de quartz (Whatman QMA)
Moyenne en métaux (ng/filtre) dans les filtres vierges en fonction des lots

	As	Cd	Ni	Pb
Lots 2 à 4	0,2 - 2	0,15 – 2,6	18 - 61	11 - 16
Lot 5	0,8	24	27	10

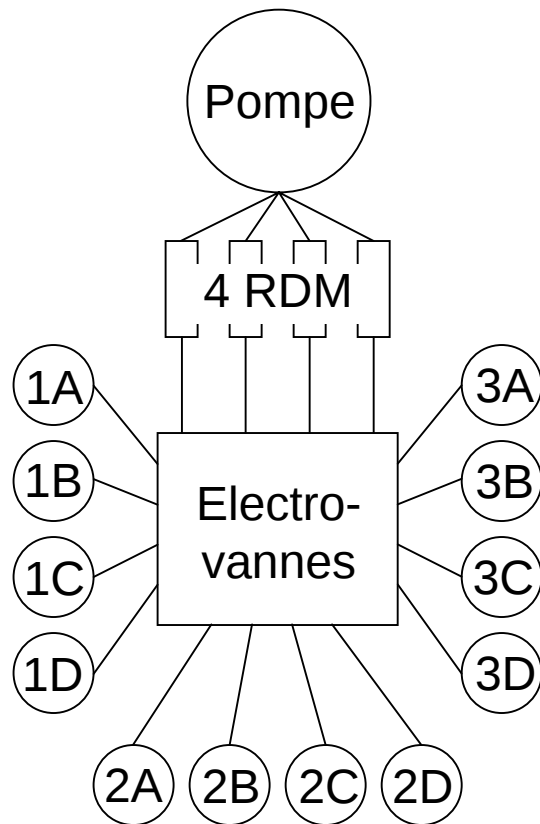
- Tester d'autres types de filtres de manière à
 - Pallier la défaillance du fournisseur
 - Tenir une liste de filtres adaptés à l'analyse des métaux (fibre de quartz, Téflon, nitrate de cellulose...)

Evaluation et conseil des laboratoires d'analyse

- Mise à disposition d'une « boîte à outil » pour évaluer les laboratoires
 - Questionnaire pour constituer une première approche des laboratoires
 - « Kit de test » contenant une série de filtres vierges et un matériau de référence
 - Exercices de comparaison inter-laboratoires
- Aide à l'exploitation des questionnaires et des tests réalisés
- Conseils aux laboratoires de manière à résoudre les problèmes et affiner les procédures

Exercices de comparaison : le principe

- Prélèvement semi-parallèle à l'aide d'un préleveur Partisol 2300 (R&P)



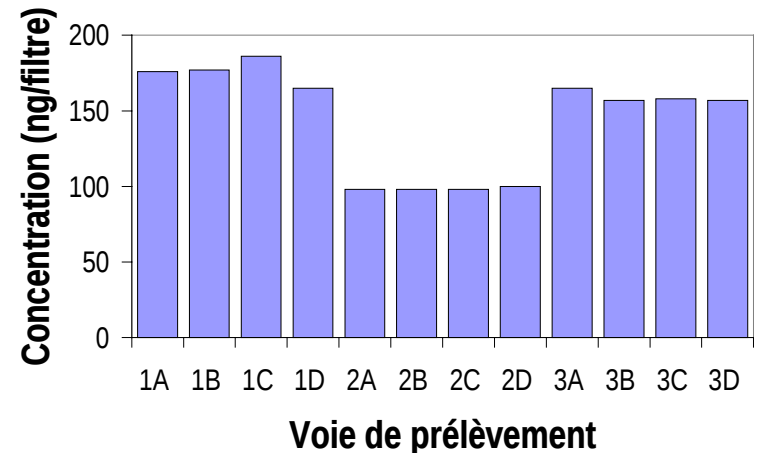
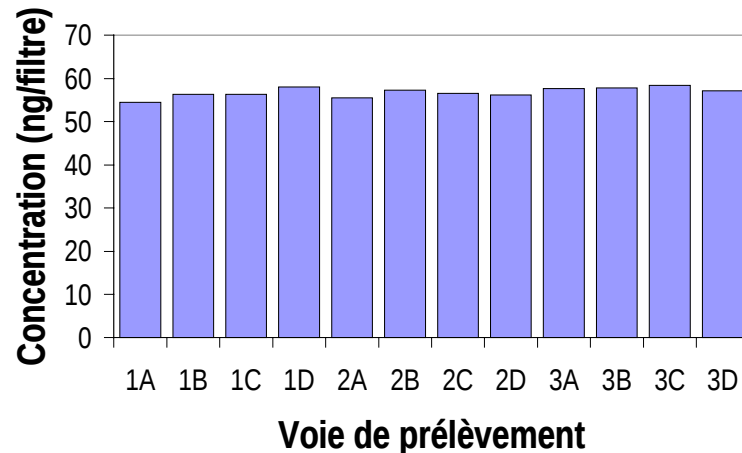
- 12 filtres prélevés en 3 groupes de 4
- Les filtres de chaque groupe sont prélevés en parallèle
- Un filtre de chaque groupe est analysé à l'EMD pour contrôler l'homogénéité



Exercices de comparaison : le choix d'un site de prélèvement

- Suivant le site, il est possible de recueillir des quantités de métaux plus importantes sur les filtres
- Mais la méthode choisie est sensible au type de site

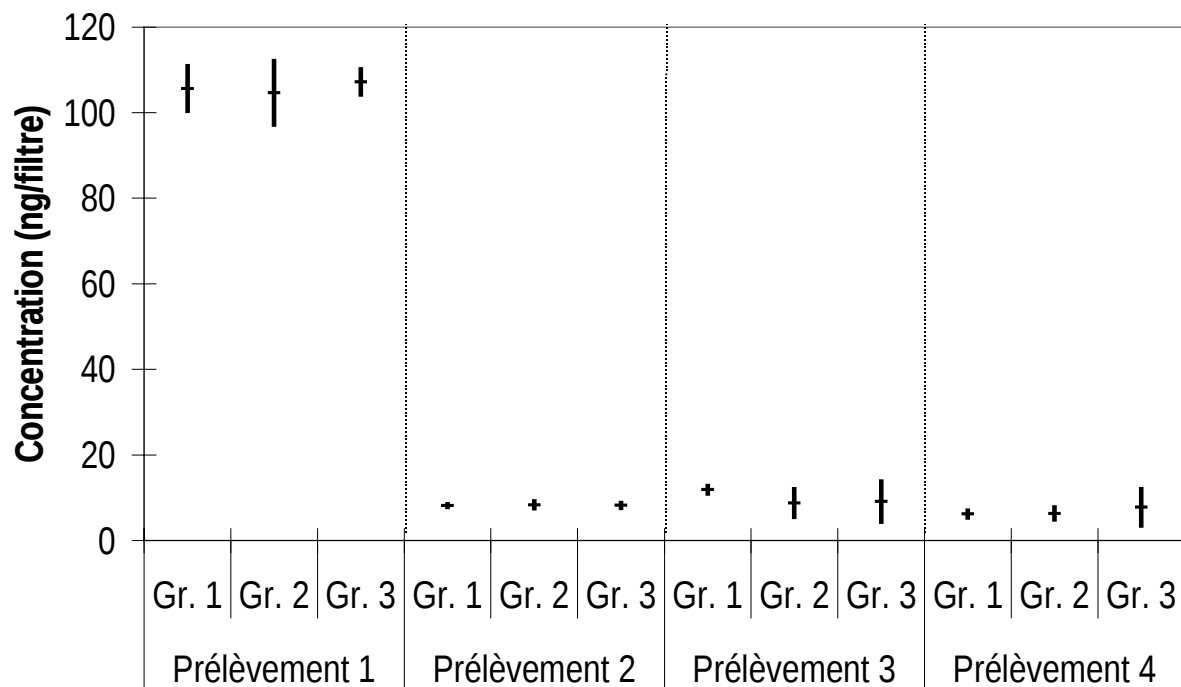
Exemple de concentrations en As obtenues sur les différentes voies d'un site urbain de fond (gauche) et d'un site industriel (droite)



Exercices de comparaison : la validation

- L'analyse de l'ensemble des filtres prélevés permet de vérifier l'homogénéité entre groupes et d'évaluer les incertitudes

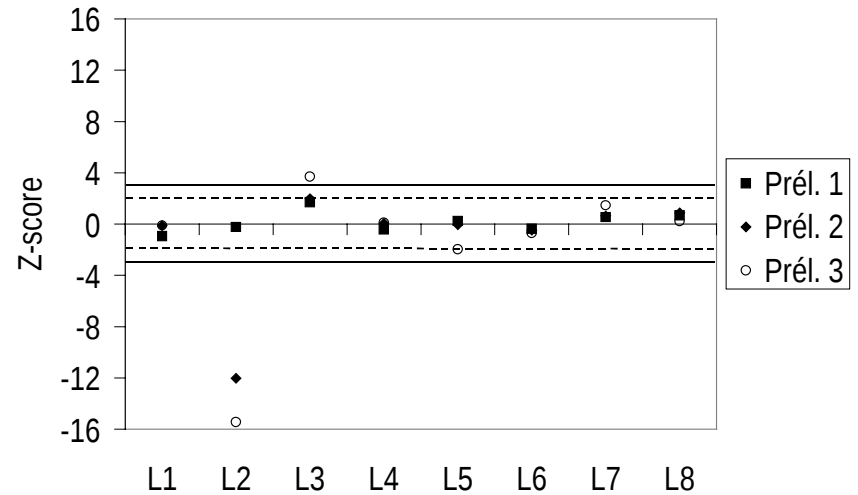
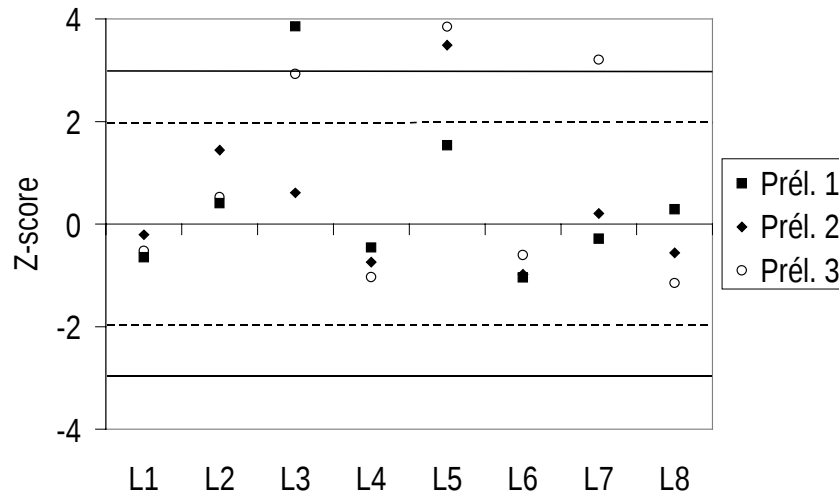
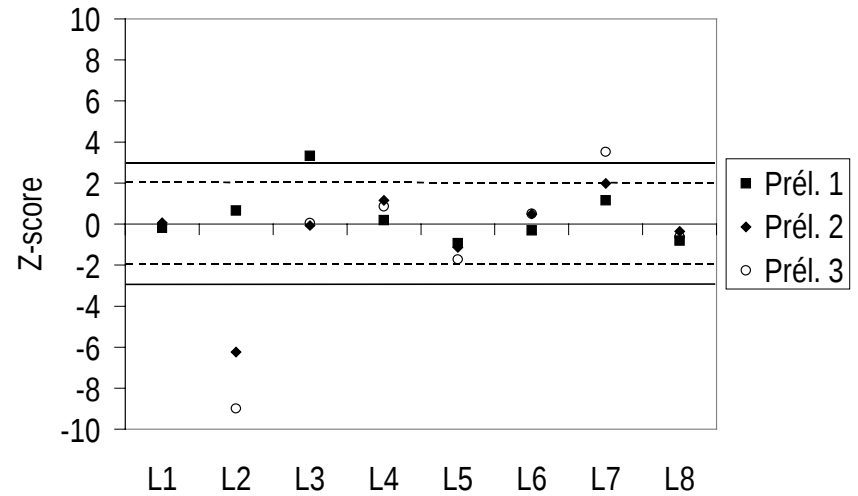
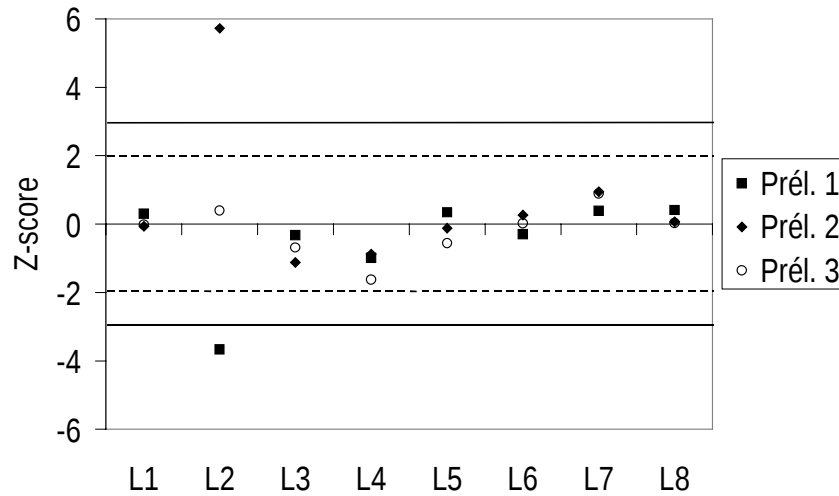
Exemple de résultats obtenus pour Cd



Exercices de comparaison : l'exercice 2003

- Exercice réalisé par sept laboratoires participants (Laboratoire de Rouen, Ianesco, UMEG, Wessling, Micropolluants technologies, LCPP IEED)
- Chaque laboratoire a analysé 3 filtres chargés et 2 filtres vierges
- Résultats exploités sous forme de Z-scores
 - Estimation de la valeur vraie : médiane
 - Estimation de l'incertitude : sur la base des valeurs d'incertitude fournies par le projet de directive

Exercices de comparaison : l'exercice 2003



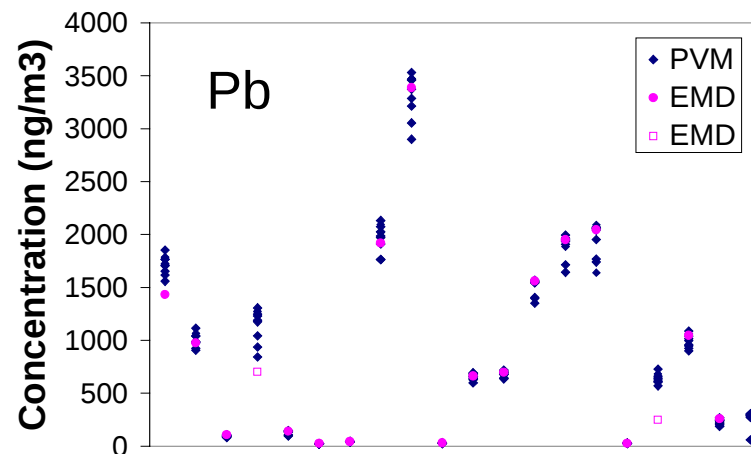
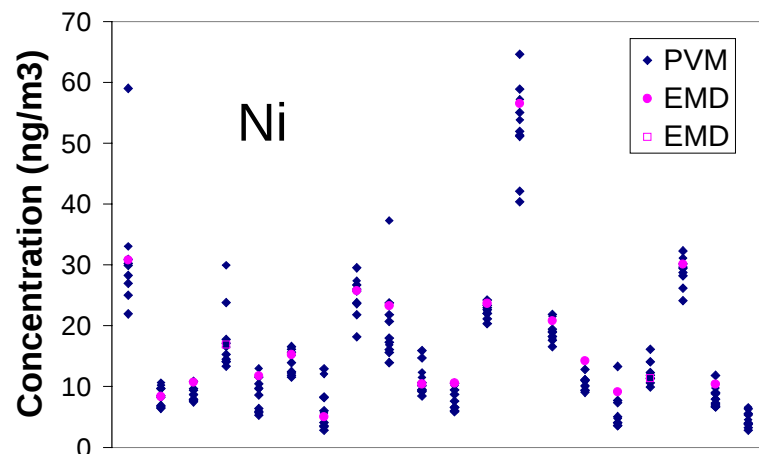
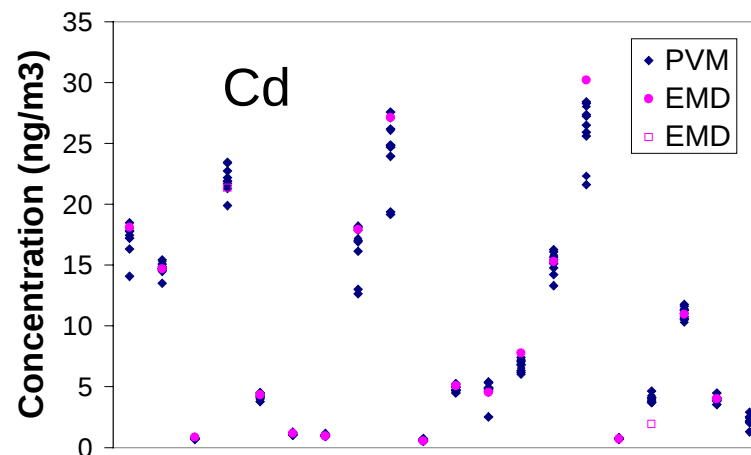
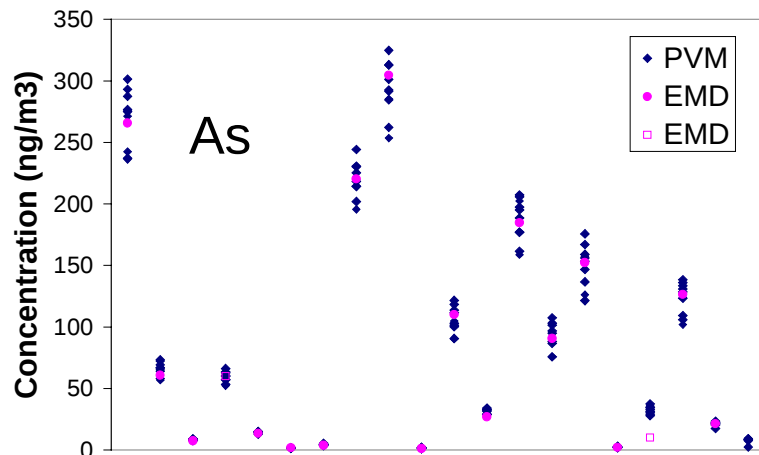
Exercices de comparaison : l'exercice 2004

- Date prévue de l'exercice : septembre 2004
- L'appel à participation effectué dans le courant du mois de mai a permis de recueillir la candidature de 12 laboratoires
 - Micropolluants Technologie, Carso Lyon, Wessling, Ianesco, Laboratoire de Rouen, LCPP, Institut Pasteur de Lille, CCM de La Rochelle, UMEG, Atmo Picardie, CCM de l'ULCO, Université de la Réunion
- Implication de ce nombre de participants : tous les laboratoires ne pourront pas analyser les filtres de mêmes séries
 - La solution envisagée est de prélever 4 séries de 9 filtres qui seront distribuées à raison de trois filtres par laboratoire

Analyse des métaux en France : prélèvement

- Préleveurs : en majorité des Partisol Plus (R&P)
 - ❖ Le Projet de Norme (PN) renvoie à la norme EN12341
 - ⊗ Une étude du TÜV montre l'équivalence à la EN12341
 - ⊗ Le document en cours de préparation sur la démonstration de l'équivalence par rapport à une méthode de référence laisse planer un doute
- Média filtrants : filtres en Téflon ou en fibre de quartz
 - ❖ Le PN permet l'utilisation de tout filtre respectant les critères de rétention et de contamination induite « limitée »
 - ⊗ Autorisé par le PN

Analyse des métaux en France : PVM à Hoboken



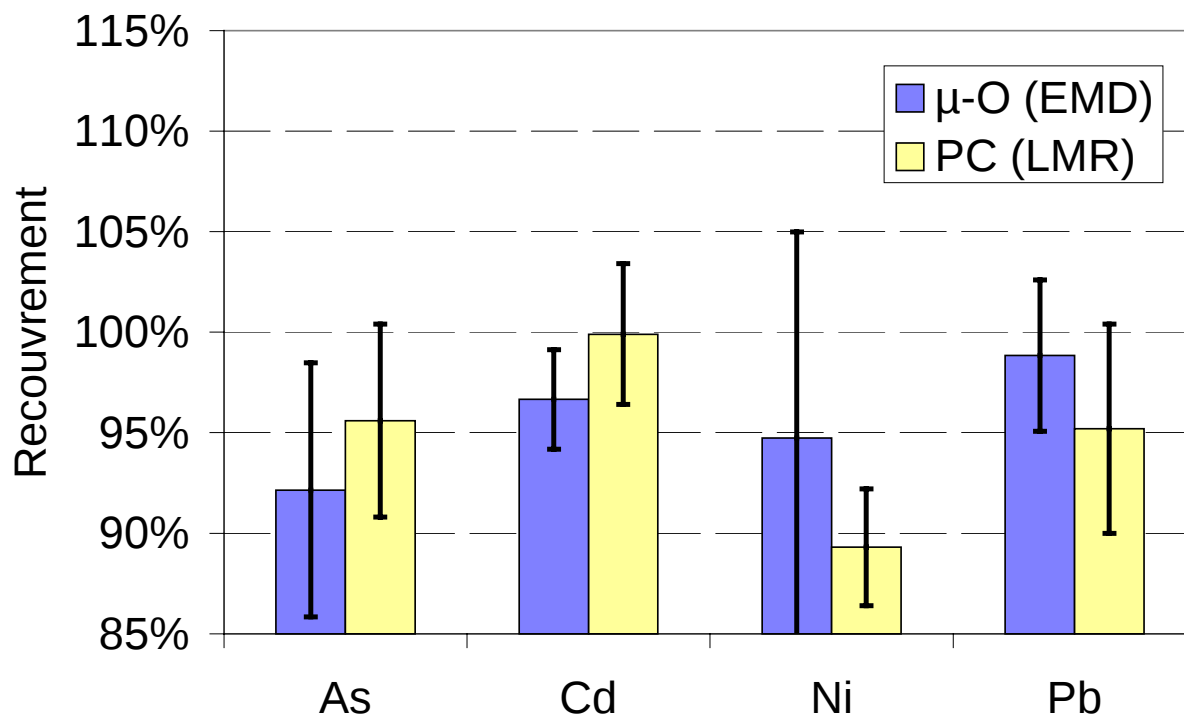
Analyse des métaux en France : prélèvement

- Préleveurs : en majorité des Partisol Plus (R&P)
 - ❖ Le Projet de Norme (PN) renvoie à la norme EN12341
 - ☒ Une étude du TÜV montre l'équivalence à la EN12341
 - ☒ Le document en cours de préparation sur la démonstration de l'équivalence par rapport à une méthode de référence laisse planer un doute
- Média filtrants : filtre en Téflon ou en fibre de quartz
 - ❖ Le PN permet l'utilisation de tout filtre respectant les critères de rétention et de contamination induite « limitée »
 - ☒ Autorisé par le PN
- Durée de prélèvement : 1 semaine à 1 mois
 - ❖ Le PN se réfère à la EN 12341 (ajustable en fonction des concentrations)
 - ☒ Autorisé par le PN

Analyse des métaux en France : la préparation

- Les différentes méthodes de mise en solution sont basées sur un chauffage par plaque chauffante ou par micro-ondes en milieu ouvert ou fermé
 - ❖ Le PN prévoit un chauffage par micro-ondes en milieu fermé
 - ☒ Nécessité de recourir aux essais en laboratoire suivant le projet de document de démonstration de l'équivalence
- Le mélange acide : HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3/HF ou HNO_3/HCl
 - ❖ Le PN préconise l'utilisation des mélanges $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou HNO_3/HF , mais reste ouvert à d'autres mélanges sous réserve d'un bon recouvrement du CRM
 - ☒ Autorisé par le PN

Analyse des métaux en France : comparaison plaque-chauffante / four micro-ondes

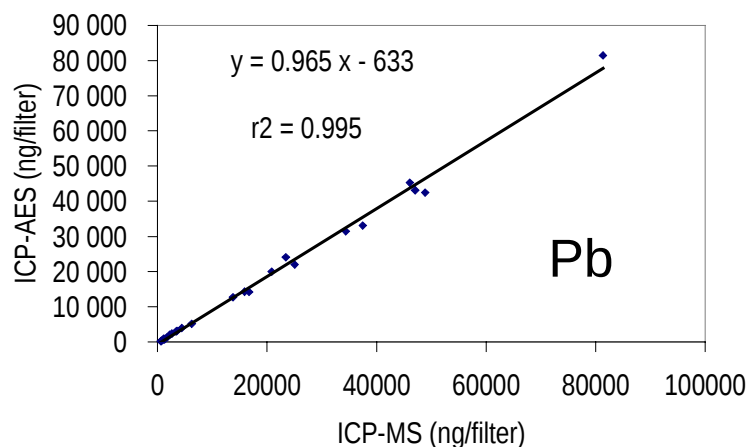
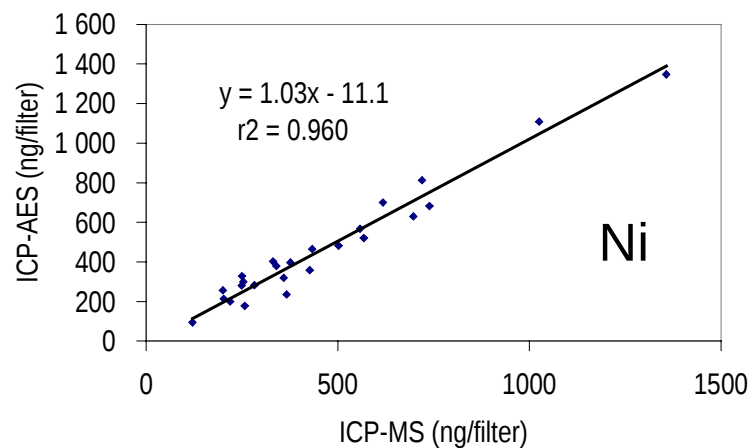
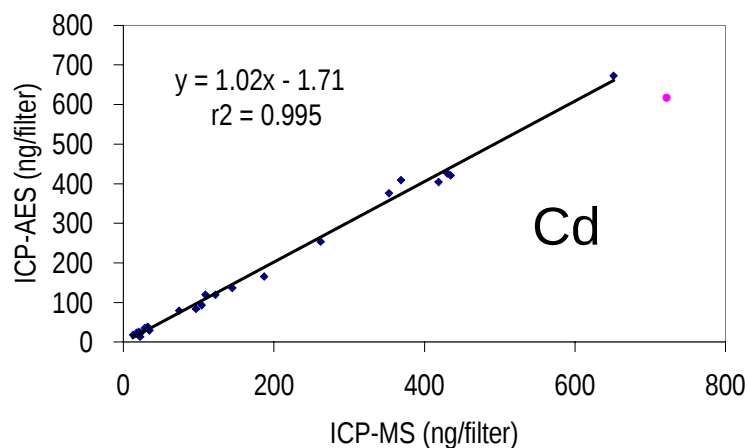


Analyse des métaux en France : l'analyse

- Les différentes méthodes utilisées sont
 - ICP-MS et GFAAS, principalement
 - ICP-AES en méthode complémentaire
 - Fluorescence Atomique et génération d'hydrure pour As

- ❖ Le PN prévoit une analyse par ICP-MS ou GFAAS
 - ⊗ Pas de problème pour la majorité des techniques utilisées
 - ⊗ Nécessité de recourir au projet de document sur l'équivalence pour l'ICP-AES et la Fluorescence Atomique. Nécessité de démontrer l'équivalence par une campagne de terrain

Analyse des métaux en France : comparaison ICP-MS / ICP-AES



Stratégie de surveillance : le cadre

- Le projet de directive fille définit un cadre
 - Seuil d'évaluation inférieur (SEI) et seuil d'évaluation supérieur (SES)

	As	Cd	Ni
SES	60 % (3,6 ng/m ³)	60 % (3 ng/m ³)	70 % (14 ng/m ³)
SEI	40 % (2,4 ng/m ³)	40 % (2 ng/m ³)	50 % (10 ng/m ³)

- Evaluation des concentrations sur un site à partir d'un historique de mesures 5 ans ou de campagnes courtes associées à des travaux d'inventaire et de modélisation

Stratégie de surveillance : le cadre

- Le projet de directive fille définit la surveillance à réaliser
 - Pour les zones ou agglomérations dans le cas de sources diffuses
 - ✓ En dessous du SEI : modélisation et estimation objective
 - ✓ Au dessus du SEI : les mesures sont obligatoires et dépendent du nombre d'habitants

	> SES	SES > SEI
0-749	1	1
750-3 749	2	1
3 750 – 4 749	3	2
4750 – 5 999	4	2
>= 6 000	5	2

Stratégie de surveillance : le cadre

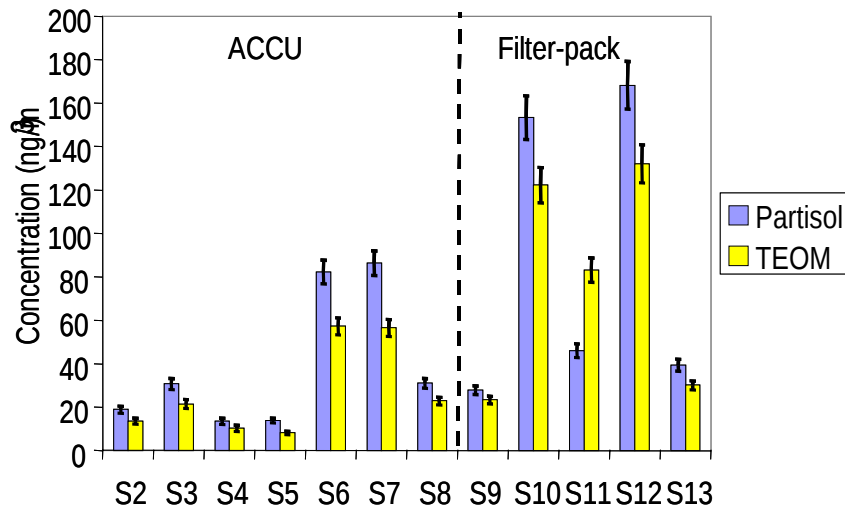
- Le projet de directive fille définit la surveillance à réaliser
 - Sources ponctuelles : implantation des mesures en fonction de l'exposition de la population
 - Surveillance des métaux dans les particules, mais aussi de As, Ni et Cd dans les retombées atmosphériques totales en zone rurale à raison d'une station pour 100 000 km²
- Et des objectifs de qualité
 - Une incertitude de 40 % (As, Cd et Ni) ou 25 % (Pb) sur la mesure
 - Une couverture temporelle minimale de 50 % pour les mesures obligatoires
 - Une couverture temporelle minimale de 14 % pour les mesures indicatives

Stratégie de surveillance : la mesure indicative

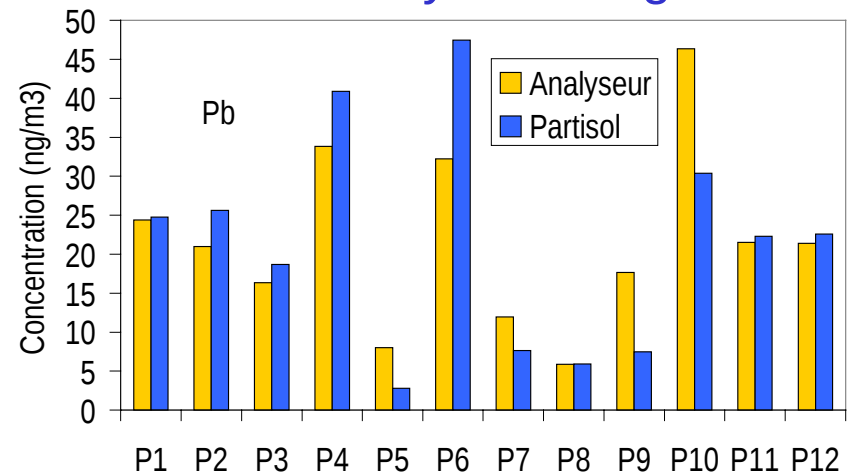
- La mesure indicative est réduite à l'estimation des concentrations en fonction des seuils d'évaluation et à la surveillance en zone rurale
- Le projet de directive fille implique les questions suivantes
 - La mesure indicative est-elle uniquement une mesure par la méthode de référence avec une couverture temporelle réduite ?
 - La mesure indicative permet-elle l'utilisation de techniques sortant de la méthode de référence (prélèvements avec TEOM ou/et ACCU, prélèvements avec analyseurs de gaz, analyses à l'aide de techniques physiques type Fluorescence X ou PIXE) ? Si oui, quels objectifs de qualité considérer ?

La mesure indicative : essais comparatifs de préleveurs

Concentrations en Pb dans les échantillons prélevés à l'aide d'un module ACCU associé à un partisol



Concentrations en Pb dans les échantillons prélevés à l'aide d'un analyseur de gaz



En résumé : quelles questions restent en suspend

- Quels laboratoires d'analyse ?
- Quelles techniques et quelles méthodes ? Quelles implications vis-à-vis de la méthode de référence et des directives ?
- Quelles suites à donner aux actions de qualité type comparaison inter-laboratoires ?
- Quelles stratégies pour la mesure (sites, mesures indicatives) ?

Perspectives aux travaux LCSQA et au développement des mesures

- Poursuite des efforts engagés en terme d'assurance-qualité
 - Support aux associations et aux laboratoires
 - Exercices de comparaison inter-laboratoires
- Validation des stratégies de mesures adoptés par chaque AASQA par l'adéquation entre les PSQA et les critères du projet de directive fille
- Extension des métaux analysés
 - Conserver la méthode actuellement utilisée et essayer de l'appliquer à d'autres métaux (applicabilité pratique et limites)
- Développement de l'analyse des retombées atmosphériques
 - Projet de directive fille (As, Cd et Ni), groupe CEN TC264/WG21 en attente d'un mandat
 - Développer une expérience pour appuyer les travaux de normalisation