



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Guide Technique et Méthodologique de l'Analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'Air Ambiant et dans les Dépôts Atmosphériques

Laurent ALLEMAN
Avec la collaboration technique de :
Bruno MALET

Novembre 2011
Version Finale



PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, 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

SURVEILLANCE DES METAUX

Laurent ALLEMAN
avec la collaboration technique de
Bruno MALET

Convention : 2200460208

Novembre 2011

**GUIDE TECHNIQUE ET METHODOLOGIQUE
DE LA MESURE DE L'ARSENIC, CADMIUM, NICKEL ET
PLOMB DANS L'AIR AMBIANT ET DANS LES DEPÔTS
ATMOSPHERIQUES**

SOMMAIRE

AVANT PROPOS :.....	2
1/ DESCRIPTION DU MATERIEL ET DE LA PROCEDURE DE PRELEVEMENT	3
1.1 Préleveur	3
1.2 Filtres	3
1.3 Stockage des filtres	4
1.4 Sens de filtration à respecter.....	4
1.5 Manipulation des filtres.....	4
1.6 Blancs de filtres vierges.....	4
1.7 Programmation du préleveur.....	5
2/ PROCEDURE D'ANALYSE DE AS, CD, NI ET PB DANS LES PM10.....	5
2.1 Principe.....	5
2.2 Sélection du laboratoire d'analyse.....	5
2.3 Préparation des échantillons et analyse.....	6
2.4 Estimation des incertitudes	11
2.5 Etude d'inter-comparaison LCSQA	12
3/ PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES DEPOTS.....	14
3.1 Norme NF EN 15841.....	14
3.2 Dépôt atmosphérique total	14
3.3 Emplacement de l'échantillonnage	14
3.4 Appareil de prélèvement	15
3.5 Choix du protocole d'échantillonnage.....	17
3.6 Adsorption et déposition sur les parois de l'entonnoir (méthode bouteille+entonnoir).....	18
3.7 Préparation des échantillons.....	18
3.8 Analyse	19
3.9 Contrôle qualité.....	19
3.10 Rendu des résultats.....	19
3.11 Estimation des incertitudes	19
ANNEXES 1	
Programmation du Partisol 2025 (Operating Manual May 1999 Revision B).....	21
ANNEXES 2	
Questionnaire pour le choix d'un laboratoire en vue de l'analyse de As, Cd, Ni et Pb dans les PM10	29

Ce guide se conçoit comme le Référentiel Français en termes d'exigence de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour l'analyse des métaux réglementés dans les PM₁₀ (EN 14902 : 2005) et dans les dépôts humides ou totaux (EN 15841 : 2009). Pour les mesures des métaux dans les PM₁₀, il préconise des critères de qualité en termes de Limite de Quantification (LQ) et de gestion des blancs plus stricts qui doivent être pris en compte par les laboratoires d'analyses effectuant des prestations pour les AASQA. Il doit être considéré comme un cahier des charges à transmettre aux laboratoires en charge des analyses de métaux et comme une aide à la gestion des résultats de concentration en métaux pour les AASQA.

AVANT PROPOS :

Ce guide doit faciliter la prise de décision concernant la surveillance des métaux dans l'air ambiant par les AASQA en synthétisant l'ensemble des procédures de prélèvement et d'analyse préconisées au niveau français (LCSQA) et européen. L'aspect stratégie de prélèvement fait l'objet d'une réflexion spécifique en cours au sein du Groupe de Travail « 4^{ième} directive européenne : les nouveaux polluants » dont les propositions seront transmises en 2007 et ne sera donc pas abordé dans ce guide.

Dans le cadre des 1^{ère} et 4^{ième} directives européennes, les réseaux sont amenés à surveiller quatre éléments chimiques (As, Cd, Ni, Pb) dans les PM₁₀. Les particules sont prélevées sur filtres selon les spécifications de la norme EN 12341. Les teneurs en éléments visés sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ng/filtre.

Les techniques d'analyse préconisées par la norme EN14902 sont dites par voie chimique humide et requièrent une préparation préalable de l'échantillon (mise en solution des éléments visés).

Les premières questions techniques à se poser lorsque l'on démarre une campagne de prélèvement sont:

- ❶ Est ce que j'utilise un système de prélèvement préconisé par la norme EN 12341 ou équivalent (par exemple, bas débit type Partisol 2025 ou haut débit type DA 80) ?
- ❷ Est ce que j'utilise les filtres adéquats, Téflon ou Quartz, manipulés selon la bonne procédure, pour effectuer des prélèvements respectivement journaliers ou hebdomadaires ?
- ❸ Mon laboratoire prestataire utilise-t-il la norme EN 14902 pour effectuer la mesure des 4 éléments réglementés et obtient-il des limites de quantification méthodologiques et des blancs de laboratoire et de terrain compatibles avec les concentrations mesurées dans l'air ambiant?
- ❹ Ce laboratoire est-il agrémenté ou a-t-il participé à l'une des inter-comparaisons effectuée par le LCSQA ?
- ❺ Si oui, quels ont été ses résultats par rapport aux critères de qualité requis par la 4^{ième} directive ?

Si vous hésitez pour répondre à l'une de ces questions ou à toute autre question sur le sujet, prenez le temps de lire attentivement ce guide où sont indiqués l'ensemble des démarches à suivre.

1/ DESCRIPTION DU MATERIEL ET DE LA PROCEDURE DE PRELEVEMENT DES PM₁₀

1.1 Préleveur

Les prélèvements doivent être réalisés suivant les prescriptions de la **norme EN 12341**: "Détermination de la fraction PM₁₀ de matière particulaire en suspension - Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage".

Il est recommandé d'utiliser un des systèmes de prélèvement de référence ou un préleveur équivalent, équipé d'une tête de prélèvement PM₁₀. Cette norme définit ces systèmes de référence et des critères permettant de juger si un préleveur est équivalent. Un seul système de prélèvement de référence est commercialisé dans son intégralité (système d'aspiration + tête de prélèvement) : le KleinfILTERgerät (KFG). Le Partisol Plus (2025) est un des préleveurs bas débit (LVS) dont l'équivalence a été démontrée lors d'essais d'inter-comparaison sur le terrain (travaux du JRC notamment). La société allemande Leckel propose également un préleveur séquentiel, le SEQ47/50, dont l'équivalence a été partiellement démontrée lors d'un exercice de terrain. Enfin la société française, Environnement SA, propose le PM162M dont l'équivalence sur le terrain n'a pas été démontrée mais dont les caractéristiques techniques sont identiques au préleveur de référence (PM₁₀ à 2.3m³/h).

Nous recommandons l'utilisation d'un préleveur LVS qui permet la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voir plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (Ø 47 mm), limitant ainsi les risques de contamination.

Dans le cas de l'utilisation d'un HVS (le DA 80 par exemple) et de l'analyse partielle de son filtre (Ø 150 mm), il est nécessaire (voir EN 12341 et EN 14902) de montrer l'homogénéité du dépôt sur le filtre. Cette démonstration s'effectue en découpant des sous-échantillons qui représentent au minimum 30% de la surface d'un filtre. L'écart type de la concentration moyenne en Pb dans les sous-échantillons doit être inférieur à 5%. Il n'est pas nécessaire de répéter cette opération lors de chaque campagne. L'utilisation d'un préleveur peut être validée une fois pour toute lors d'un prélèvement au départ.

La 4^{ème} directive (annexe IV) conseille d'effectuer des prélèvements sur 24 h mais la norme CEN 14902 (§ 5.2) indique que des prélèvements plus longs sont possibles suivant les concentrations mesurées, notamment si on utilise un préleveur bas-débit. Afin de limiter les risques de contamination au vu des faibles teneurs mesurées et de réduire le coût de la surveillance, **le LCSQA recommande de réaliser des prélèvements hebdomadaires.**

1.2 Filtres

Les filtres utilisés doivent répondre à trois critères :

- leur efficacité de rétention doit être supérieure à 99,5 %. Cette caractéristique peut être estimée à partir des données fournies par le producteur des filtres. Le test généralement utilisé calcule une efficacité de rétention pour les particules d'un diamètre de 0,3 µm.
- la quantité d'impuretés métalliques provenant des filtres doit être limitée et/ou peu variable. La quantité considérée est celle qui est apportée par le filtre lors du traitement d'une série de 10 filtres vierges en suivant la procédure utilisée pour les échantillons de particules. Les teneurs métalliques induites par les filtres doivent permettre d'atteindre les limites de détection définies par la norme (≤10% de la valeur cible) ou mieux (voir §2.3.7).
- l'utilisation d'un filtre dans la ligne de prélèvement ne doit pas induire une perte de charge pouvant entraîner un arrêt prématuré par colmatage.

Afin de limiter ces problèmes, il est recommandé d'utiliser deux types de filtres qui ont fait l'objet d'études préalables (LCSQA 2000):

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

- **les filtres en Téflon PTFE, Ø 47 mm**, présentent des teneurs en éléments métalliques très faibles, ils sont utilisés **pour des prélèvements journaliers**, particulièrement le filtre Zéfluor (Référence: P5PJ047) de taille de pores 2 µm (Pall Gelman) qui engendre une perte de charge assez faible pour un filtre Téflon,
- **les filtres en fibre de quartz, Ø 47 mm** (QMA (Whatman) et QAT-UP (Pall)) occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques assez faibles **pour des prélèvements hebdomadaires** ou plus.

Les teneurs métalliques induites par les filtres vierges conditionnent les performances de la méthode. Il est important d'acheter les filtres par lots de fabrication afin d'assurer une continuité dans leur qualité. A chaque nouveau lot, il faut contrôler sa qualité en analysant au minimum sept filtres vierges. Même les filtres Téflon, habituellement à faibles teneurs en métaux, présentent parfois des concentrations anormalement élevées.

L'Ecole des Mines de Douai achète des lots de filtres en fibre de quartz dont elle contrôle l'homogénéité et les niveaux de blancs avant de les redistribuer aux AASQA. **Ces filtres en quartz, les plus couramment utilisés par les AASQA, sont fournis par l'EMD (LCSQA), sur simple demande, accompagnés de leurs certificats de contrôle** comprenant la moyenne des teneurs en métaux et la limite de détection méthodologique afférente.

- **les filtres en fibre de quartz, Ø 150 mm** (Schleicher & Schuell ou Infiltec) pour un préleveur HVS ont été testés avec succès lors d'inter-comparaison en 1999 (rapport LCSQA 2000) mais ne sont pas fournis par l'EMD.

1.3 Stockage des filtres

Les filtres doivent être stockés dans des boîtes de transport individuelles propres pour filtres du type **Boîte de Pétri en polystyrène** hermétiques (Ø 47 mm) Analyslide Pall Gelman (Référence: 7231) ou autre boîtes de Pétri du même type disponibles auprès des fournisseurs de matériel de laboratoire. Une fois les informations concernant chaque prélèvement annotées sur les boîtes de Pétri, elles doivent être protégées de la poussière dans des sachets en plastique fermant hermétiquement, jusqu'au jour de l'analyse.

1.4 Sens de filtration à respecter.

Les membranes en Téflon présentent une face collectrice (recto) et une face support (verso). Elles sont rangées dans la boîte d'origine face collectrice vers le haut. Il faut veiller à ne pas retourner le filtre lors de son installation dans la cassette porte-filtre ou lors d'une opération de pesée. Les filtres en fibre de quartz ne possèdent pas de face de collecte spécifique.

1.5 Manipulation des filtres

Toute manipulation de filtres (mise en place dans les cassettes porte-filtres, stockage dans les boîtes de Pétri) doit se faire dans un local propre. **Manipuler les filtres avec des pinces en plastique propres non crantées** (Pince brucelles en PMP Référence VWR: 232-1913). L'identification des filtres sera apposée sur la boîte de Pétri. Les porte-filtres doivent être propres visuellement. Un nettoyage régulier à l'air comprimé sec est généralement suffisant.

1.6 Blancs de filtres vierges

La norme EN14902 recommande l'analyse d'au moins un filtre vierge de laboratoire et d'un filtre vierge de terrain tous les 20 échantillons. Nous préconisons qu'au moins un blanc de filtre de laboratoire et de terrain issus du même lot de filtre devra être inclus lors de chaque série de prélèvement (chaque cassette porte-filtre) et traité de façon similaire à un filtre empoussiéré. Cette plus grande quantité de blancs permettra d'identifier plus rapidement un éventuel problème récurrent tout en permettant d'éliminer les artéfacts non représentatifs.

1.7 Programmation du préleveur

Une procédure de prélèvement pour le préleveur le plus répandu parmi les AASQA, le Partisol Plus 2025, a été rédigée par l'Ecole des Mines de Douai (voir annexe 1). Elle comporte la programmation du Partisol Plus, la configuration du préleveur, la procédure à appliquer sur site, le nettoyage des têtes de prélèvement, les tests de débit, la préparation des blancs et des cassettes, le démarrage et la récupération des données. Elle est présentée en détail en annexe pour un prélèvement hebdomadaire (option retenue par la majorité des AASQA). **Le débit de prélèvement est fixé à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$** quelles que soient les conditions ambiantes de température et de pression. Cette condition correspond au mode de fonctionnement de la tête utilisée (**tête US PM₁₀**).

2/ PROCEDURE D'ANALYSE DE AS, CD, NI ET PB DANS LES PM10

La procédure décrite ci-après reprend les grandes lignes de la **norme EN 14902** : "Qualité de l'air ambiant : Méthode normalisée pour la mesure de Pb, Cd, As et Ni dans la fraction PM₁₀ de la matière particulaire en suspension".

2.1 Principe

Les métaux présents dans les particules atmosphériques sont recueillis sur un **filtre** de diamètre variant de 47 à 150 mm, puis mis en solution dans un milieu acide, à l'aide d'un **minéralisateur micro-ondes (système clos)**. L'échantillon liquide est ensuite dilué puis analysé par **ICP-MS ou GFAAS**.

2.2 Sélection du laboratoire d'analyse

Le **choix initial d'un laboratoire** s'effectue selon différents critères techniques, logistiques et financiers. Seul le critère technique est ici abordé pour lequel nous vous proposons de procéder selon la démarche suivante :

① Envoyer le questionnaire général (Annexe 2) au laboratoire. Cette étape permet de prendre un premier contact avec le laboratoire d'analyse, d'évaluer ses performances. Il peut aussi permettre d'avoir un échange afin de définir les méthodes de préparation et d'analyse des échantillons (types d'acides, volumes, techniques utilisées). Cette étape est à réaliser avant toute demande d'analyse.

② Analyse d'une **série de 10 filtres vierges**. Envoyer 10 filtres vierges en fibre de quartz au laboratoire. Lui demander de préparer les filtres suivant la procédure envisagée (en principe, la norme EN 14902) pour l'analyse des métaux As, Cd, Ni, Pb dans les particules atmosphériques. Les résultats seront utilisés pour calculer les **limites de détection et de quantification méthodologiques du laboratoire**. En plus des résultats d'analyse, solliciter les détails de leur procédure de minéralisation (puissance ou température de chauffage, milieu ouvert ou fermé, qualités et volumes d'acide, QA/QC, incertitudes de mesure...).

③ Analyse du Matériau Certifié de Référence. Il s'agit de poussières prélevées dans un environnement urbain qui se présentent en vrac dans le flacon. Faire procéder à la réalisation de trois échantillons (prise d'essai d'approximativement 2-5 mg), par une mise en solution et l'analyse suivant la procédure utilisée pour l'analyse des filtres vierges.

Les filtres vierges et le matériau de référence vous seront fournis par l'EMD sur simple demande écrite (e-mail).

2.3 Préparation des échantillons et analyse

2.3.1 Mise en solution

La méthode de référence européenne préconise une mise en solution des éléments visés par une attaque acide dans un minéralisateur micro-ondes travaillant sous pression (milieu clos).

2.3.2 Réactifs

Les réactifs doivent être suffisamment purs pour ne pas entraîner de contamination des échantillons. Il est conseillé d'utiliser :

- de l'eau doublement déminéralisée / **ultrapure** de conductivité inférieure à 0,07 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (18,2 M Ω),
- de l'**acide nitrique concentré (65 %) (type supra pur)** dont les concentrations spécifiées par le fournisseur en As, Cd, Ni et Pb sont inférieures à 0,005 mg/L,
- de l'**eau oxygénée à 30 % (type supra pur)** dont les concentrations spécifiées par le fournisseur en As, Cd, Ni et Pb sont inférieures à 0,005 mg/L.

Pour contrôler l'efficacité de la mise en solution et la justesse de l'analyse, il est préconisé d'utiliser un Matériau Certifié de Référence. Parmi les matériaux les plus proches de la matrice et des concentrations dans l'air ambiant, on trouve actuellement, le **NIST SRM 1648a** ou le **ERM-CZ120** produit par l'IRMM qui sont revendus en France notamment par <http://www.techlab.fr/htm/index.htm>.

2.3.3 Nettoyage du matériel de laboratoire

Afin d'éviter tout problème de contamination, il est nécessaire de nettoyer soigneusement la verrerie avant son utilisation (en verre borosilicaté, quartz, polyéthylène ou polymère de fluorocarbène), selon les deux procédures suivantes:

- La première procédure peut s'appliquer à l'ensemble de la vaisselle (verre ou polymère). Elle est constituée de trois étapes.
 - ① Laisser tremper la vaisselle dans un bain d'acide nitrique dilué (10 %) au minimum 12 heures.
 - ② Rincer trois fois à l'aide d'une solution d'acide nitrique diluée.
 - ③ Rincer trois fois à l'eau déminéralisée.
- La seconde procédure est applicable au matériel utilisée par le minéralisateur micro-ondes. La première procédure est aussi applicable à ce type de vaisselle et une combinaison des deux sera plus efficace en cas de contamination importante. Cette seconde procédure offre l'avantage d'être plus rapide.
 - ① Réaliser un programme de minéralisation similaire à celui utilisé pour les échantillons, mais n'introduire dans les récipients que de l'acide nitrique concentré et le peroxyde d'hydrogène supra pur.
 - ② Rincer trois fois à l'eau déminéralisée.

Lors et après séchage, conserver dans un espace protégé de la poussière. En cas de contamination importante observée, répéter à nouveau ces procédures.

2.3.4 Minéralisation micro-ondes

Le mélange acide préconisé est un mélange acide nitrique / eau oxygénée. Les proportions ne sont pas fixées de façon stricte. Celles proposées par la norme sont de 4 volumes d'acide nitrique pour un volume d'eau oxygénée. Le volume total de mélange dépend du minéralisateur utilisé (typiquement environ 10 mL).

La mise en solution doit être réalisée à l'aide d'un **minéralisateur micro-onde en milieu fermé** en suivant le **programme de température indicatif** suivant :

Tableau 1 : Programme de température pour le minéralisateur

	Température initiale (°C)	Température finale (°C)	Durée (mn)
Etape 1	20	220	20
Etape 2	220	220	25

Le minéralisât doit être transféré dans une fiole jaugée (polyéthylène ou polymère de fluorocarbène) de 50 mL, par exemple, puis complété avec de l'eau déminéralisée.

Pour la mise en solution, **il est possible d'utiliser d'autres acides que le mélange préconisé** (mais le HF n'est pas recommandé car il entraîne fréquemment des contaminations) **ou encore un autre programme de température**. Une exigence est associée à ces modifications : **montrer l'efficacité de la méthode** en obtenant sur un matériau de référence l'efficacité d'extraction définie par la norme (Tableau 5).

2.3.5 Analyse

Les analyses sont réalisées par Spectrométrie de Masse par Couplage à Plasma Induit (ICP-MS) ou par Spectrométrie d'Absorption Atomique en Four Graphite (GFAAS) selon la procédure associée à chaque type d'appareil / constructeurs.

2.3.6 QA/QC

Afin de contrôler la qualité de la phase de préparation et des analyses au cours du temps, il est préconisé d'analyser :

- Une solution de contrôle de l'étalonnage au minimum tous les 10 échantillons.
- Une solution de contrôle qualité (QC) préparée indépendamment des solutions étalons présentant une concentration médiane de la gamme d'étalonnage.
- Un matériau de référence (10 prises d'essai) au moins tous les six mois.
- Un filtre vierge de terrain associé à chaque campagne (donc plus que le minimum de 1 filtre vierge pour 20 filtres empoussiérés préconisé par la norme EN14902).
- Au minimum un blanc réactif associé à chaque lot d'analyse.
- Un filtre vierge de laboratoire associé à chaque lot d'analyse (donc plus que le minimum de 5% par rapport au nombre de filtres empoussiérés préconisé par la norme EN14902).

Les critères de qualité retenus sont :

- En ICP-MS, un coefficient de détermination de la droite d'étalonnage supérieur à 0,999 et une dérive inférieure à 5 % par rapport aux valeurs de la solution de QC.
- En GFAAS, un coefficient de détermination de la droite d'étalonnage supérieur à 0,995 et une dérive inférieure à 10 % par rapport à la solution de QC.

2.3.7 Critères de performance

Trois critères sont applicables pour juger des performances de la préparation et de l'analyse des échantillons :

2.3.7.1 Les limites de détection et de quantification méthodologiques (LDm et LQm).

Elles sont calculées à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges de laboratoire suivant la formule :

$$LDm = t \cdot \sigma_{\text{vierges}}$$

t est le coefficient de student pour n degrés de liberté à P=0.95 (distribution bilatérale). Pour 10 filtres vierges, n = 9 et t sera de 2.262.

σ_{vierges} est l'écart-type calculé à partir de la moyenne des concentrations en chacun des éléments visés des dix filtres vierges.

Selon la norme EN 14902, les limites de détection sont jugées acceptables si elles sont inférieures ou égales **au dixième de la valeur cible (valeur limite pour Pb)**. Elles doivent être vérifiées à chaque nouveau lot de filtres ou lorsque des paramètres influençant la LDm sont modifiés. Le tableau 2 résume les limites maximales admissibles exprimées en ng/m^3 .

Tableau 2 : Valeurs maximales des limites de détection (LD) acceptables (EN 14902)

	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
Valeur cible (ng/m^3)	6	5	20	500
LD (ng/m^3)	0,6	0,5	2	50

Ces limites sont exprimées en fonction du volume d'air prélevé. Elles dépendent, par conséquent, de la durée du prélèvement.

$LQ_m = 3 \cdot LD_m$; elle représente (EN 14902), la plus faible quantité d'analyte quantifiable.

Les teneurs en métaux réglementés mesurées dans l'air ambiant en France sont régulièrement inférieures aux limites de détection préconisées par la norme, ou dans la tranche basse des plages de concentrations pour lesquelles la méthode CEN est applicable (voir EN14902 § 1, tableau 1). Il apparaît donc nécessaire de renforcer les exigences en la matière auprès des laboratoires prestataires afin d'obtenir des données quantifiables et utilisables en terme de surveillance et de suivi temporel. Ceci est prévu par la EN14902 (voir § 5.3.1), détaillé dans le tableau 3 (tableau extrait du § 13.2 de la norme) qui indique l'étendue des limites de détection obtenues par les participants au développement de la norme CEN et permettant de redéfinir des limites de détection méthodologiques en accord avec les concentrations mesurées.

Tableau 3 – Limite de détection de la méthode en concentration dans l'air

	Etendue des limites de détection de la méthode (ng/m^3)	
	de	à
<i>Pb</i>	0,5	2,1
<i>Cd</i>	0,03	0,16
<i>As</i>	0,2	0,5
<i>Ni</i>	1,1	1,3
Pour un volume d'air nominal de 55 m^3 et un volume de solution de 50 ml		

Les nouvelles limites de détection et de quantification exigibles auprès des laboratoires sont définies ci-dessous à partir du tableau 3 et exprimées pour un prélèvement d'air de 168 m^3 (équivalent à un prélèvement hebdomadaire à $1 \text{ m}^3/\text{h}$).

Tableau 4 – Limites de détection (LDm) et de quantification (LQm) de la méthode exigées pour un volume d'air filtré de 168 m³

	As	Cd	Ni	Pb
LD méthode (ng/m³)	0,06	0,05	0,40	0,30
LD méthode (ng/filtre)	10	8	65	50
LQuantification (ng/m³)	0,18	0,15	1,2	0,9
LQuantification (ng/filtre)	30	25	200	150

Les différents tests d'inter-comparaison menés jusqu'à présent par le LCSQA auprès des principaux laboratoires français ont montré que la plupart étaient capables d'atteindre ces limites de détection et de quantification.

De plus, le GT a introduit la notion de **LQm exigée, valeur définie en tant que référence nationale**, devant être respectée par les laboratoires pour l'analyse des métaux réglementés dans l'air ambiant auprès des AASQA.

Les laboratoires pouvant généralement fournir des valeurs de LQm bien plus basses que celles exigées, **les LQm spécifiquement obtenues par chaque laboratoire serviront alors à gérer les résultats de blancs de filtres vierges**.

2.3.7.2 La gestion des blancs de filtres en Quartz

La norme CEN 14902 préconise la mesure d'au moins **1 blanc de terrain et 1 blanc de laboratoire tous les 20 échantillons** (filtres chargés de particules). Elle indique également que la moyenne des filtres vierges de laboratoire doit être soustraite aux mesures dans l'air ambiant qui lui sont associées et que les filtres vierges de terrain ne servent, quant à eux, qu'à valider l'ensemble de la procédure.

Par contre, elle n'indique pas les niveaux de blancs devant être respectés pour s'assurer de la qualité des résultats selon les bonnes pratiques de laboratoires.

Nous préconisons qu'un ou plusieurs blancs de filtres de laboratoire et de terrain issus du même lot de filtre devra être inclus lors de chaque série de prélèvement. A noter que tous les filtres blancs ne sont pas forcément à analyser (1 par série de prélèvement à minima) mais seront simplement disponible afin de permettre d'évaluer la représentativité d'une contamination observée sur l'un des filtres.

La procédure de gestion des blancs décrite ici ne doit cependant pas affranchir l'analyste d'une réflexion circonspecte de ses données sur la base de sa propre expérience, des informations notées sur le terrain et du bon sens pouvant l'amener à contrevenir à ces règles générales qui ne peuvent prétendre répondre à tous les cas de figures rencontrés.

- Blancs de laboratoires (filtres vierges de laboratoires) :

- Si la moyenne des blancs de laboratoire est < **LQm obtenue par le laboratoire**, on ne soustrait pas cette valeur (car par définition non quantifiée) aux mesures de métaux correspondant au même lot de filtre.

- Si la moyenne des blancs de laboratoire est > **LQm obtenue par le laboratoire**, on la soustrait pour les mesures de métaux correspondant au même lot de filtre,

- Si la moyenne des blancs de laboratoire est > **LQm exigée**, on la soustrait mais on identifie puis on élimine la source de contamination.

Les valeurs moyennes des filtres vierges de laboratoires sont fournies lors de la distribution aux AASQA des boîtes de filtres en quartz par l'EMD. Accompagnées des limites de détection méthodologique obtenues sur ces filtres, elles peuvent donc servir de référence par rapport aux valeurs mesurées par le laboratoire prestataire.

- Blancs de terrain (filtres vierges amenés sur le terrain, sans réaliser de prélèvement) : Les blancs de terrain servent uniquement à valider les résultats.

- Le **dépassement** pour un élément sera considéré **significatif** si la valeur du blanc de terrain est **très supérieur** à la moyenne des filtres vierges de laboratoire (preuve d'une contamination), c'est à dire qu'il dépasse la **LQm exigée** et représente plus du tiers (33%) de la valeur des échantillons (avant soustraction du blanc de laboratoire) correspondant à la période de prélèvement. **Si le blanc de terrain est à la fois > LQm exigée et > à 33% des valeurs des échantillons (avant soustraction, si besoin, de la moyenne des blancs de filtre de laboratoire), les résultats associés à ce blanc de terrain seront rejetés.**

Dans ce cas, identifier puis éliminer rapidement la source de contamination.

Le regroupement des filtres lors de l'analyse permet d'augmenter les limites de détection à atteindre et de réduire les coûts d'analyse. Ces échantillons composés d'échantillons individuels prélevés sur une période allant jusqu'à un mois sont acceptables selon la directive 2004/107/CE à condition que la méthode garantisse que les échantillons soient stables sur cette période.

L'utilisation de cette méthode implique la réalisation de blancs de filtres de laboratoire groupés, avec le même nombre de filtres que ceux utilisés lors d'une extraction d'échantillons réels. Ce cumul de filtres doit également être pris en compte dans le calcul d'incertitude fourni par le laboratoire et l'incertitude déterminée doit respecter la norme en vigueur (2.4).

2.3.7.3 La gestion des blancs de filtres en Téflon

Dans certains cas bien spécifiques, le prélèvement journalier sur filtres Téflon reste nécessaire (suivi industriel selon arrêté préfectoral, mise en évidence de pointes de pollution liées à des variations à très court terme, ...). La procédure de la gestion des blancs **sur filtres en Téflon** sera similaire à celle des filtres quartz. Cependant, les **LQm exigées** définies précédemment sur la base de mesures de filtres vierges en quartz, ne peuvent être appliquées directement dans le cadre d'une surveillance journalière sur filtres en Téflon. En effet, les quantités de métaux obtenues sur des prélèvements journaliers sont extrêmement faibles et donc bien souvent du même ordre de grandeur que les blancs de laboratoire ou de terrain. Les teneurs en métaux dans les filtres vierges en Téflon étant plus faibles que pour du quartz, on peut raisonnablement espérer de bien meilleurs **LQm** pour la plupart des laboratoires.

Nous proposons donc des valeurs de **LQm exigées** plus faibles tenant compte des blancs généralement obtenus et des teneurs pour des prélèvements sur 24 heures. Ces valeurs seront réévaluées à moyen terme après un retour de la part des AASQA afin de statuer sur leur pertinence et pourront éventuellement être corrigées si cela s'avère nécessaire.

Tableau 5 – Limites de quantification (LQm) de la méthode exigées pour 24 m³ sur filtre en Téflon

	As	Cd	Ni	Pb
LQm exigées (ng/filtre)	6	5	50	100

2.3.7.4 Le taux de recouvrement sur le MCR NIST 1648.

Le recouvrement est le rapport de la teneur mesurée sur la teneur certifiée. Le matériau de référence NIST 1648 a été utilisé lors des tests de validation des travaux européens de normalisation. Des fourchettes ont été fixées par la norme EN 14902 afin

de définir les résultats acceptables. Elles sont résumées dans le tableau 4 sous forme de recouvrement. Pour répondre à ces critères, il faut que la moyenne des recouvrements résultant de l'analyse d'au moins **10 prises d'essai** de MCR (nous préconisons de peser environ **5 mg de particules** avec une balance de précision d'au moins 0,1 mg) soit dans la fourchette indiquée dans le tableau 6.

Tableau 6 : Fourchette de recouvrement en % pour des tests sur NIST 1648

	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
Incertitude du certificat (%)	93-107	91-109	96-104	99-101
Fourchette de recouvrement toléré (%)	85-115	90-110	85-115	90-110

2.3.8 Expression des résultats

Les laboratoires d'analyse doivent fournir les résultats des **filtres réels** ainsi que des **blancs des filtres de laboratoire et de terrain** en **ng ou ng/m³** de l'élément dans l'échantillon **avec l'incertitude associée**.

Comme stipulé dans la norme EN 14902, **les concentrations sont exprimés en ng/m³ après soustraction de la moyenne des filtres vierges de laboratoire** correspondant au même lot de filtres pour chaque éléments visés si quantifiable (si valeur > LQ). Une fois le calcul de la concentration effectué, si les **valeurs obtenues** sont négatives (suite à la soustraction des blancs des filtres de laboratoire) ou **inférieures à la limite de quantification minimale exigée (voir tableau 4)**, il convient de :

- leur **attribuer la valeur de LQ donnée par le laboratoire**
- d'ajouter un commentaire dans la base de données indiquant que la valeur est en réalité < LQm du laboratoire.

La LQm exigée étant 10 à 100 fois plus faible que le seuil d'évaluation inférieur (SEI ou LAT en anglais), l'impact de cette attribution arbitraire est négligeable sur la moyenne annuelle.

Les concentrations sont à produire en fonction des **conditions réelles de P et T du prélèvement**, mais elles peuvent parfois être exprimées en fonction des conditions normales, 293K et 101,3 kPa, en appliquant une simple règle de trois.

2.4 Estimation des incertitudes

Selon la directive 2004/107/CE, « l'incertitude des méthodes employées pour évaluer les concentrations dans l'air ambiant est appréciée conformément aux principes du guide du CEN pour l'expression de l'incertitude de mesure (ENV 13005-1999), de la méthodologie de la norme ISO 5725:1994 et des orientations fournies dans le rapport sur la qualité de l'air du CEN — Approche de l'estimation d'incertitude pour les méthodes de référence pour la mesure de l'air ambiant (CR 14377:2002E). Les pourcentages d'incertitude sont donnés pour des mesures individuelles dont on fait la moyenne sur des périodes de prélèvement types, pour un intervalle de confiance de 95 %. L'incertitude des mesures doit être interprétée comme étant applicable dans la région de la valeur cible appropriée ».

L'incertitude ne doit pas dépasser 40 % au niveau de la valeur cible, pour le Cd, As et Ni et 25% pour le Pb. Compte tenu de l'importance que représentent les seuils d'évaluation (déclenchement de la surveillance), il est raisonnable d'appliquer ce même seuil d'incertitude autour des concentrations définies comme seuils d'évaluation (SEI et SES).

A l'issue du GT « incertitude », il a été décidé que l'estimation des incertitudes sur les mesurages des 4 métaux réglementés associés aux PM₁₀ dans l'air ambiant doit être réalisée selon la méthode décrite dans le guide pratique de calcul d'incertitudes rédigé par le LCSQA pour les AASQA en 2010 (Macé, T. et al., 2010) et le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-8 de Mai 2011 (AFNOR, 2011)

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement (incertitudes sur les volumes échantillonnés donc les débits) et à l'analyse (linéarité, rendement d'extraction, contamination ...). **Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse/concentration en éléments qu'il a déterminé.**

Cette incertitude basée sur l'établissement d'un budget d'incertitude selon la norme EN 13005 (GUM), permet d'établir une liste de toutes les sources d'incertitudes liées à la méthode analytique : étalonnage, contamination, extraction, analyse spectrométrique... Une relation fonctionnelle est ensuite déterminée entre ces grandeurs d'influence et le mesurande sous forme d'une équation mathématique. Chaque source d'incertitude doit être quantifiée pour déterminer sa contribution à l'incertitude globale, puis ces incertitudes sont combinées en appliquant la loi de propagation des incertitudes.

En général, les incertitudes associées à un résultat de mesurage sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude-type combinée multipliée par un facteur d'élargissement. Ce facteur d'élargissement, choisi en fonction du niveau de confiance requis est généralement fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%.

Dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2, toutes les incertitudes élargies fournies dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages.

Nous recommandons la participation des laboratoires effectuant les analyses de métaux aux exercices d'inter-comparaison organisés par le LCSQA tous les deux ans. Cette participation est rendue obligatoire par l'arrêté du 21 Octobre 2010 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public (Journal Officiel, Article 9).

Tableau 7 : Moyenne des incertitudes élargies des laboratoires ayant participé à l'inter-comparaison 2011 pour des échantillons collectés en site urbain de fond.

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

2.5 Etude d'inter-comparaison LCSQA

Le LCSQA effectue régulièrement des campagnes d'inter-comparaison auprès des principaux laboratoires prestataires des AASQA afin de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats fournis au niveau du territoire national (tableau 8). En effet, ces travaux ont montré que **l'application de la norme EN 14902 ne garantit en rien la qualité**

des données et qu'une **bonne maîtrise méthodologique et analytique** tout au long du protocole **est indispensable**.

Les résultats de ces inter-comparaisons sont transmis à l'issue de chaque campagne aux laboratoires participants qui se doivent de les faire parvenir aux AASQA lorsqu'elles en font la demande. Nous vous conseillons vivement de vous enquérir de ces informations auprès de votre laboratoire à l'issue de chacune des campagnes dont les résultats globaux sont explicités dans les rapports annuels du LCSQA.

Tableau 8 : Liste des laboratoires participant aux inter-comparaisons

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

3/ PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES DEPOTS

3.1 Norme NF EN 15841

Qualité de l'air — Air ambiant — Détermination de plomb, de nickel, d'arsenic et de cadmium dans les dépôts atmosphériques

Cette norme européenne spécifie une méthode de détermination des dépôts d'arsenic (As), de cadmium (Cd), de nickel (Ni) et de plomb (Pb) qui peut être utilisée dans le cadre de la Directive du Conseil de l'Europe sur l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant et les 1^{ère} et 4^{ème} directives filles. Elle spécifie les exigences de performance que doit respecter cette méthode pour satisfaire aux objectifs de qualité des données indiqués dans les directives. Les caractéristiques de performance de la méthode ont été déterminées lors d'essais de validation comparative sur le terrain réalisés en quatre lieux d'Europe (dont un à Peyrusse-Vieille par ORAMIP). Les méthodes d'échantillonnage de dépôts atmosphériques de As, Cd, Ni et Pb, les traitements et les analyses d'échantillons par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GF-AAS) ou par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) sont également indiqués (en partie basés sur la EN 14902). La méthode s'applique à des mesures de dépôt en zones rurales et éloignées des sources, en zones industrielles et en zones urbaines. Elle est validée pour la plage de dépôt indiquée au tableau 9.

Elle vise à répondre à la mesure des éléments réglementés dans les dépôts atmosphériques en comparant 3 différentes techniques de prélèvement (dépôt total à l'aide de jauges équipées ou non d'entonnoirs et dépôts humides) en fonction des typologies de site de surveillance (urbain, rural, industriel) et des flux atmosphériques qui en découlent.

Tableau 9 : Plages de mesure de la méthode, en $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ jour})$

	Limite inférieure	Limite supérieure
Pb	0,1	65
Cd	0,01	1
As	0,05	2
Ni	0,05	25

3.2 Dépôt atmosphérique total

La norme NF EN 15841 ainsi que la directive concerne la détermination de As, Cd, Ni et Pb, contenus dans le dépôt atmosphérique total qui est défini comme la somme du dépôt sec (sédimentation des particules) et du dépôt humide (précipitations).

3.3 Emplacement de l'échantillonnage

Le choix des sites pour les mesures de dépôts dans des zones rurales est harmonisé avec les indications de l'EMEP. Le site doit être représentatif d'une zone plus étendue, déterminée par les caractéristiques du site (urbain, industriel ou rural) et la variabilité de la qualité de l'air et des précipitations.

Le collecteur ne doit pas être exposé dans des zones où les vents sont violents ou abrité par des arbres hauts ou des bâtiments. Les critères dépendent des caractéristiques du site :

- Rural : Il convient qu'il n'y ait pas d'obstacles comme des arbres de hauteur dépassant un angle de 30° depuis le bord du collecteur de précipitations, ni de bâtiments, haies ou caractéristiques topographiques qui peuvent donner lieu à des courants ascendants ou descendants ;
- Urbain et industriel : généralement à quelques mètres de bâtiments, arbres et autres obstacles.

3.4 Appareil de prélèvement

Pour des sites ruraux ou urbains peu pollués, il faudra utiliser des collecteurs de dépôts humides (type Eigenbrodt, ouvert uniquement pendant la pluie) ou des collecteurs de dépôts totaux (jauges de dépôts totaux avec entonnoir mais dont le dépôt sur l'entonnoir sera considéré négligeable). La 4^{ème} directive fille requiert préférentiellement des collecteurs de dépôts totaux, mais des collecteurs de dépôts humides peuvent être utilisés si la différence entre les 2 méthodes est de moins de 10 %. Lors de la validation des essais sur le terrain (à Peyrusse-Vieille notamment) pour le développement de la norme EN 15841, les résultats de ces deux types de collecteurs ont été jugés non significativement différents au vu de l'incertitude de la méthode.

Sur des sites où la sédimentation des particules sèches est importante (ex, des sites industriels), il convient d'utiliser des collecteurs de type Bergerhoff (jauge sans entonnoir telle qu'une bouteille à ouverture large) ou des collecteurs de dépôts totaux (jauges de dépôts totaux avec entonnoir dont le dépôt particulière sur l'entonnoir est pris en compte).

Les collecteurs doivent avoir une section cylindrique verticale de hauteur suffisante pour éviter les pertes d'échantillonnage résultant d'éclaboussures. La surface de l'entonnoir et la dimension de la bouteille (volume) doivent être adaptées à la quantité prévue de précipitation collectée pendant la durée d'échantillonnage (**entre 1 semaine et 1 mois**). La surface de l'entonnoir doit être assez grande pour fournir suffisamment d'échantillon à l'analyse chimique, pour une hauteur minimum de précipitation de 1 mm par semaine.

Note du LCSQA-EMD : Raisonnablement, on choisira du matériel en plastique (HDPE par exemple) incluant un entonnoir compris entre 150 et 250 mm de diamètre pouvant se connecter de façon étanche à une bouteille d'un volume compris entre 2 et 5 L en fonction des précipitations saisonnières (environ 60 mm/mois en moyenne en France).

N'effectuez aucune correction des erreurs d'échantillonnage (débordement, évaporation ou perte dans le collecteur). **Réaliser par contre une mesure parallèle des précipitations avec un pluviomètre normalisé** pour identifier des divergences (parfois importantes en cas de neige). Elle doit être inférieure à 20 % des hauteurs d'eau équivalentes entre 1 et 2,5 mm de précipitation, et inférieure à 10 % des hauteurs d'eau équivalentes supérieures à 2,5 mm.

L'orifice de collecte doit être situé à plus de 1,5 m au dessus du sol pour que l'échantillon ne soit pas contaminé par des éclaboussures. Pour les régions fortement enneigées, l'échantillonneur peut être surélevé sur une plate-forme et un appareil de chauffage peut être inclus pour faire fondre la neige. Aucune pièce du collecteur en contact avec l'échantillon ne doit être métallique. Un tamis (par ex. en polycarbonate) non fixé au col de l'entonnoir, permet d'éviter aux insectes ou aux feuilles de se déposer.



Figure 1 : Exemple de collecteurs (à Duisburg, Allemagne – photo D. Gladtkke) de dépôt humide - Eigenbrodt et de dépôt totaux – jauge Nilu avec entonnoirs ou jauge Bergerhoff.



Figure 2 : Exemple de collecteurs (à Peyrusse-Vieille, France – Photo ORAMIP) de dépôt humide - Eigenbrodt et de dépôt totaux – jauge Nilu avec entonnoirs ou jauge Bergerhoff.

3.5 Choix du protocole d'échantillonnage

Au moment de l'établissement d'un nouveau site d'échantillonnage avec des collecteurs de dépôts humides ou de dépôts totaux, il convient d'effectuer des essais. Pour les collecteurs de dépôts totaux, les parois de l'entonnoir seront rincées et la solution de rinçage sera analysée afin d'évaluer l'importance de l'adsorption et de la déposition particulaire d'As, Cd, Ni et Pb sur la paroi. Si l'on constate que l'influence est importante (plus de 20 % des dépôts mesurés), le rinçage de l'entonnoir devra être inclus dans le mode opératoire d'échantillonnage régulier. L'entonnoir sera rincé avec un volume connu (ex. 200 ml) d'acide nitrique dilué (ex. 1 % HNO_3), collecté dans une bouteille séparée et envoyé au laboratoire pour analyse.

En outre, il convient de réaliser des essais de filtration (3.7.3) pour évaluer l'importance de métaux non dissous dans les échantillons de précipitation obtenus par dépôts humides.

3.5.1 Exigences en matière d'échantillonnage

L'échantillonnage de métaux lourds est très sensible à la contamination, les concentrations dans les précipitations n'étant généralement que de quelques ng/ml. Tous les dispositifs d'échantillonnage et de mesurage doivent être manipulés avec précaution pour éviter la contamination (gants en plastique propres et jetables) en évitant de toucher l'intérieur de l'entonnoir ou du collecteur. L'équipement sur le terrain doit toujours être conservé dans des endroits propres et sans poussières et dans des sacs en plastique pour éviter la contamination (éviter la proximité des surfaces métalliques).

Immédiatement après le retrait de la bouteille d'échantillon, la refermer avec un bouchon à vis (prendre soin d'éviter les fuites pendant le transport). Les bouteilles et entonnoirs seront alors envoyés directement au laboratoire sans aucun transfert d'échantillon protégés par deux sacs en plastique refermables.

La quantité d'échantillon dans les collecteurs de dépôts totaux et de dépôts humides doit être mesurée par pesée (pour calculer le volume, on prendra une densité de 1). Les précipitations doivent être conservées dans HNO_3 1% qui est ajouté après l'échantillonnage au laboratoire.

3.5.2 Blancs de terrain

Des blancs doivent être prélevés régulièrement, (ex. quatre fois par an) afin d'évaluer l'ensemble du mode opératoire mais non de corriger les données. Si le blanc est élevé (> à 10 % du niveau de dépôt pour la même période), il faut trouver les sources de contamination et modifier le mode opératoire en conséquence.

Il faut également rincer l'entonnoir à l'acide nitrique dilué (1-2% en volume) ou à l'eau distillée entre les expositions (ex. chaque mois) et envoyer régulièrement (en fonction du niveau de pollution observé) l'entonnoir au laboratoire pour un nettoyage approfondi à l'acide nitrique dilué.

Le blanc de terrain subit les mêmes étapes qu'un échantillon classique. C'est un échantillon artificiel (par ex. 200 mL d'eau distillée) prélevé selon la même procédure que la précipitation, excepté qu'il n'a pas été exposé à l'air ambiant ou aux précipitations. Il est transporté vers le site d'échantillonnage, versé dans le collecteur, retourné au laboratoire et traité et analysé de la même façon que l'échantillon de dépôt. Cette procédure permettra d'évaluer toute contamination en métaux au cours de la procédure d'échantillonnage, transvasement, transport, stockage et analyse des échantillons.

3.5.3 Blancs de laboratoire

C'est un échantillon artificiel (par ex. eau distillée) ayant subi la même procédure que l'échantillon de précipitation, traité dans le laboratoire de la même façon que l'échantillon de dépôt.

3.5.4 Limite de détection

La limite de détection instrumentale ($\mu\text{g/L}$) et la limite de détection de la méthode ($\mu\text{g/m}^2\cdot\text{jour}$) sont calculées à partir de la moyenne d'au moins 7 blancs de réactifs et 7 blancs de terrain respectivement selon l'équation : $LD = t \times \text{Ecart-type}$ (t , coefficients de Student).

3.6 Adsorption et déposition sur les parois de l'entonnoir (méthode bouteille+entonnoir)

En début de programme d'échantillonnage avec des collecteurs de dépôts humides ou de dépôts totaux, il faut rincer les parois de l'entonnoir (environ 200 mL à 1 % HNO_3) et analyser comme un échantillon, cette solution collectée dans une bouteille séparée, afin d'évaluer l'importance de l'adsorption et de la déposition d'As, Cd, Ni et Pb sur la paroi. Si l'influence est importante (plus de 20 % des dépôts mesurés), le rinçage de l'entonnoir doit être inclus dans le mode opératoire d'échantillonnage régulier.

3.7 Préparation des échantillons

3.7.1 Stockage des échantillons de dépôts totaux et de dépôts humides

Les échantillons doivent être acidifiés ou filtrés au laboratoire puis stockés dans un endroit frais (pas nécessairement au réfrigérateur) à l'abri de la lumière.

3.7.2 Acidification

L'acidification (1 mL d' HNO_3 concentré supra-pur pour 100 mL d'échantillon) permet de dissoudre les métaux liés aux particules ou adsorbés aux parois du récipient, et empêche la croissance de micro-organismes. Les échantillons acidifiés doivent rester dans le flacon d'échantillonnage au moins 24 h pour une désorption complète.

3.7.3 Filtration d'échantillons des collecteurs de dépôts humides et de dépôts totaux

Certains échantillons peuvent contenir une fraction importante de matériau non dissous. Ces échantillons non homogènes doivent être filtrés avant analyse pour éviter des problèmes avec l'instrument et permettre une meilleure reproductibilité.

Pour estimer cette fraction, on peut utiliser une seringue à filtre jetable (ex, acétate de cellulose à $0,45 \mu\text{m}$) ou un équipement pour la filtration sous vide pour filtrer les échantillons acidifiés. Des échantillons de blancs filtrés comme contrôle d'une éventuelle contamination pendant la filtration devront être effectués.

Si l'As, Cd, Ni ou Pb non dissous constitue une part importante ($>20\%$ du dépôt) de l'échantillon, il faudra filtrer **la totalité de l'échantillon** et analyser le contenu du filtre en suivant le mode opératoire de digestion de la norme EN 14902. On peut également évaporer la totalité de l'échantillon et l'analyser conformément à la méthode Bergerhoff.

3.7.4 Préparation des échantillons issus des collecteurs Bergerhoff

Après avoir été pesés, les échantillons des collecteurs Bergerhoff sont tamisés (tamis de 1 mm, en nylon) et transférés entièrement dans un cristalliseur pour évaporation à sec dans une étuve à 105 °C. L'échantillon repris en milieu nitré est ensuite minéralisé au four micro-onde en milieu $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou HNO_3/HF selon les recommandations de la norme EN 14902.

3.8 Analyse

Les modes opératoires d'analyse doivent, dans la mesure où cela est approprié, suivre les indications fournies dans la norme EN 14902. Utiliser préférentiellement l'ICP-MS plus sensible que le GF-AAS, notamment dans le cas d'échantillons collectés en milieux ruraux.

3.9 Contrôle qualité

Les laboratoires doivent suivre les recommandations de la norme EN 14902 incluant des blancs de réactifs, des blancs de laboratoire et des blancs de terrain régulièrement analysés afin de vérifier une éventuelle contamination. Les blancs de réactifs permettent de calculer la limite de détection instrumentale (3.5.4). Les blancs de laboratoire (3.5.3) sont utilisés pour identifier des sources potentielles de contamination dans le laboratoire. Ces blancs se situent généralement au-dessous de la limite de détection.

Les blancs de terrain permettent d'identifier des problèmes dans le mode opératoire et de calculer la limite de détection de la méthode (3.5.4). Si le blanc de terrain est supérieur à 20% des dépôts pour la même période, on doit identifier et éliminer les sources de contamination. Si la contamination est avérée, les résultats des échantillons de terrain associés doivent être rejetés.

Si des laboratoires réalisent de façon régulière des analyses d'échantillons de métaux lourds dans des précipitations, il leur est recommandé de participer à un programme externe et approprié d'évaluation de la qualité, ou à un programme d'essais d'aptitude comme la participation à une intercomparaison des essais en laboratoire et des essais sur le terrain.

3.10 Rendu des résultats

Les concentrations d'As, Cd, Ni et de Pb dans les précipitations recueillies dans des collecteurs de dépôts humides et de dépôts totaux sont indiquées en $\mu\text{g/L}$, et les dépôts en $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$. Les dépôts dans des collecteurs de dépôts humides et de dépôts totaux intègrent donc la concentration en élément de l'échantillon, le volume de l'échantillon, la surface du collecteur et la durée de collecte. Si l'étape de rinçage de l'entonnoir est nécessaire, il faut également ajouter la mesure du dépôt sur l'entonnoir au dépôt dans la bouteille qui lui est associé.

3.11 Estimation des incertitudes

Une incertitude inférieure à 70 % pour les mesures individuelles est demandée par la directive 2004/107/CE. Les incertitudes types de la méthode de mesure des dépôts atmosphériques dans la norme EN 15841 sont estimées au moyen de mesures indépendantes parallèles de préleveurs identiques ou comparables, suivant ainsi la recommandation de l'EN ISO 20988. En effet, il n'existe pas de matériel ni de méthode de référence pour les dépôts atmosphériques dont les performances sont liées, entre autres, aux conditions météorologiques, à la typologie des sites et à l'intensité des dépôts..

Les essais de terrain ont montré que l'incertitude élargie de l'échantillonnage (notamment le choix du collecteur) contribuait pour la plus grande part à l'incertitude totale de la méthode.

Sans réaliser un essai de terrain complet, une évaluation de l'incertitude, incluant l'échantillonnage et l'analyse, doit être effectuée par tous les laboratoires.

Pour pouvoir satisfaire aux critères d'incertitude donnés dans la 4^{ème} directive fille, il convient que les intervenants respectent les critères suivants de performance :

- L'incertitude de l'échantillonnage doit être inférieure à 25 %. Ceci est évaluable au moyen d'un échantillonnage parallèle en double ou triple. L'incertitude interne de chaque type de collecteur est calculée au moyen des indications de l'EN ISO 20988.
- L'incertitude de l'analyse doit être inférieure à 10 %, calculé à partir d'essais inter-laboratoire et au moyen du MRC. Selon la norme, l'incertitude type doit être calculée au moyen des indications de l'EN ISO 20988. On acceptera la méthode de l'estimation des incertitudes développée pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant (AFNOR FD X43-070-8 de Mai 2011).
- Un élément d'incertitude supplémentaire de 20 % doit être ajouté pour tenir compte d'un éventuel biais systématique, déterminé lors des essais de terrain de la norme, non entièrement couvert par les deux points précédents : efficacité de rinçage de l'entonnoir, métaux non dissous, choix du collecteur et quantité de précipitations. Les laboratoires individuels peuvent, calculer ces incertitudes contributives en réalisant leurs propres essais.

Tableau 10 : Incertitudes étendues estimées par comparaison entre différentes méthodes

	Rural Dépôts humides vs Dépôts totaux (%)	Industriel Bergerhoff vs. Dépôts totaux + entonnoir (%)
As	36	42
Cd	40	51
Ni	68	(24)*
Pb	46	64

* Incertitude relative entre plusieurs échantillonneurs Bergerhoff.

ANNEXE 1 :
PROCEDURE DETAILLEE DE PRELEVEMENT
DES PM10 A L'AIDE DU PARTISOL 2025

1 Programmation du Partisol 2025 (Operating Manual May 1999 Revision B)

La programmation présentée concerne un prélèvement hebdomadaire (option retenue par la majorité des AASQA). L'heure de début de prélèvement est fixée à 00h00 (minuit).

Le programme d'échantillonnage est à effectuer en mode " Basic Sampling "

L'appareil est en mode " Stop operating ". A partir de l'écran affiché (cf. figure 1), presser la touche F5 <Setup> pour accéder à l'écran " Sample Setup " et aux caractéristiques de programmation par défaut de votre séquence de prélèvements (cf. figure 2)

Stat: OK	Partisol 2025	Mode: Stop
Current Time:	10.00	04/10/27
Start sample:	00.00	04/10/28
Stop sample:	00.00	04/11/03
Filter ID:	654321	
Cassette ID:	200246	
Blank:	No	
Help	Stats	FiltSet
Data	Setup	

Figure 1: écran affiché en mode " Stop operating "

Sample Definition Method:	=	Basic
Default Sample Start Time:	00:00	
Default Sample Duration:	168:00	
Default Sample Repeat Time:	168:00	
Default Filter Type:	P	
Sample Flow Rate:	16.7	
Flow Error Mode: Err	Separators:	No
Help	SetEPA	System

Figure 2: écran " Sample Setup "

Pour la première programmation, procéder de la manière suivante :

① Le curseur _ étant sur la ligne " Sample Definition Method ", appuyer sur la touche <EDIT>, (le curseur se change en carré clignotant) puis presser sur les touches F1 <+ List> ou F2 <-List> pour sélectionner la configuration " Basic ".

② A l'aide des flèches de déplacement et du clavier alphanumérique, définir vos paramètres d'échantillonnage par défaut:

- l'heure de début de prélèvement soit 00:00,
- la durée de prélèvement soit 168 h
- un temps de répétition (Sample Repeat Time) de 168 h de façon à échantillonner toutes les 168 h

Valider la configuration par <ENTER>. L'écran affiche un message de confirmation auquel il faut répondre en appuyant sur " F1:Yes " puis sur n'importe quelle touche.

2 Débit et configuration du préleveur

Le débit de prélèvement est fixé à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ quelles que soient les conditions ambiantes de température et de pression. Cette condition correspond au mode de fonctionnement de la tête utilisée (tête PM_{10} d'origine américaine).

Vérifier la configuration du préleveur:

L'appareil est en mode " Stop operating " (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <F5> pour faire apparaître l'écran " System Setup " (cf. figure 3)

System Setup				
Average Temp:	99	Standard Temp:	00	
Average Pres:	999	Standard Pres:	760	
Date Form:	01:01:99	Average Time:	000	
Time Form:	13:00:00			
Curr Time:	17:15:00			
Curr Date:	27:04:99			
StCode				

Figure 3: écran “ System Setup ”

Les paramètres “ Average Temp ” et “ Average Pres ” doivent être fixés respectivement à 99 et 999 afin que le débit du préleveur soit asservi aux mesures des capteurs de température et de pression de l'appareil.

3. Procédure concernant le prélèvement

3.1 Procédure à appliquer sur le site de prélèvement

La procédure à suivre est décrite par le synoptique suivant:

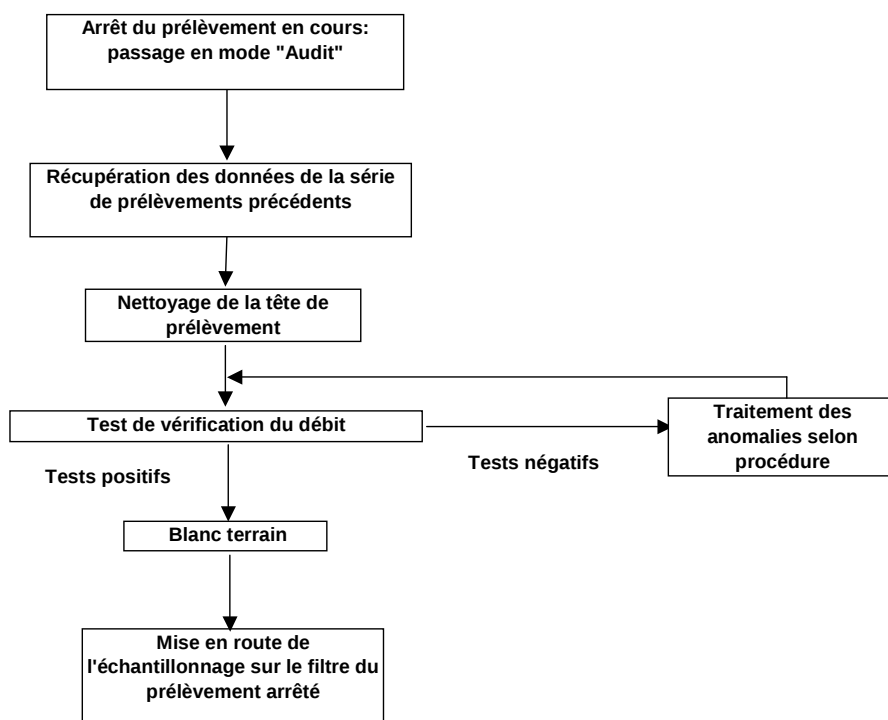


Figure 4: synoptique de procédure à appliquer sur site

Pour le lancement du premier prélèvement, commencer la procédure avec le nettoyage de la tête et l'achever en programmant le début du premier prélèvement pour une heure et une date postérieure à la mise en route du préleveur.

3.2 Récupération des données

Cette procédure s'applique pour une arrivée durant le dernier prélèvement de la série précédente. Vous munir d'un PC portable avec le logiciel de communication RPComm et le câble RS232 fournis avec le Partisol Plus.

- L'appareil est en mode “ Sampling ”, en cours d'échantillonnage sur le dernier filtre de la série précédente. Appuyer sur la touche <STOP> pour arrêter le prélèvement. Choisir le mode “ Audit ” en appuyant sur la touche <F1>. L'appareil demande alors quel type de

test vous désirez effectuer (test de fuite ou audit de paramètres). Appuyer sur n'importe quelle touche pour revenir à l'écran principal (cf. figure 1).

- Connecter votre PC sur le préleveur à l'aide du câble RS232. Récupérer les données relatives à la série de prélèvements venant d'être effectués selon la procédure suivante:

- double-cliquer sur l'icône RPCComm puis ouvrir le fichier de configuration adéquat, dans la « Connect list », sélectionner « 2025 » (Partisol Plus 2025)
-  établir la connexion entre l'ordinateur et le préleveur
-  sélectionner les 3 types de fichiers à télécharger (filter, interval et input data)
-  transférer les données à partir du dernier téléchargement (si besoin de repositionner le pointeur plus avant, se référer à l'annexe III, § 3.1)
-  sauvegarder les 3 fichiers en les nommant.

Il convient de rappeler qu'à l'arrêt du dernier prélèvement, le dernier porte-filtre est toujours en position d'échantillonnage malgré l'arrêt de la pompe.

Les données relatives à l'échantillonnage en cours ne seront récupérées qu'à la prochaine relève de filtres. En fonction du résultat du contrôle des paramètres d'échantillonnage, les données relatives à ce prélèvement correspondront à une ou deux lignes d'enregistrement.

3.3 Nettoyage de la tête de prélèvement

Le nettoyage de la tête de prélèvement est à effectuer à chaque changement de série de filtres et au minimum une fois par mois. La procédure est décrite dans le manuel d'utilisation en anglais page H-1 appendix H " Maintenance of inlets ". Après le nettoyage de l'intérieur de la tête, il est recommandé de graisser avec le doigt la zone d'impaction (partie horizontale de la paroi interne) à l'aide de graisse silicone en pâte:

ex: **graisse pour couvercle de dessiccateur de laboratoire**

3.4 Test de vérification du débit

Ce test est à effectuer en mode " Audit " (cf. figure 7).

Audit				
Filt Temp:	15.5	Set Flow:	16.7	
Amb Temp:	15.6	Cur Flow:	16.68	
Ampb Pres:	760	FTS Pres:	0.00	
Amb %RH:	75	FTS Flow:	0.00	
		FTS Const m:	0.000	
Timer:		FTS Conts b:	0.000	
Help	Pump	Valve	FiltAdv	LeakChk

Figure 7: écran " Audit "

Page 66 du manuel, paragraphe 10.1.6 " Vérification du débit " à effectuer avec un porte-filtre muni d'un filtre de prélèvement et l'adaptateur du fournisseur. Il est conseillé de laisser ce porte-filtre dans l'enceinte du préleveur, face de collecte protégée pour éviter toute pollution (ex: avec un couvercle de boîte de Pétri).

Ce test vous permet de récupérer le dernier filtre de la série de prélèvements précédents. Dans la suite de la procédure, il sera introduit dans le magasin de réserve après le filtre " Blanc Terrain ".

En cas de non respect de tolérances, il conviendra de se référer à la section 11 page 67 " Procédures de calibration " du manuel de l'appareil.

Ces procédures nécessitent de sortir du mode “ Audit ” en appuyant sur la touche <STOP>. L'appareil se remet alors en mode “ RUN ” (échantillonnage). Appuyer une nouvelle fois sur <STOP>. Le dernier prélèvement est alors arrêté définitivement et les données relatives sont figées.

Une fois ce test de vérification terminé, vous pouvez passer au démarrage de la prochaine série de prélèvements. Le 2^{ème} porte-filtre avec son filtre utilisé lors de ce test est toujours en position d'échantillonnage

3.5 Préparation des blancs et des magasins

Transmettre au laboratoire d'analyse 2 témoins par lot/cassette de filtres:

- un “ blanc laboratoire ”: filtre vierge conservé dans le local de manipulation des filtres dans sa boîte de transport individuelle fermée
- un “ blanc terrain ”: filtre vierge dans une cassette porte-filtre, accompagnant les filtres à exposer et soumis à la procédure décrite ci-dessous.

Préparer en laboratoire un magasin de porte-filtres munis de filtres, **le premier porte-filtre constituant le “ blanc terrain ”**. Ce magasin est le “ magasin de réserve ”.

Le “ magasin de stockage ” désigne le magasin vide où seront récupérés les filtres empoussiérés. A chaque relevé de série de filtres, vous pourrez utiliser le “ magasin de réserve ” vide comme “ magasin de stockage ”.

3.6 Mise en route de l'échantillonnage

Deux cas de figure se présentent

- Les tests de vérification de paramètres d'échantillonnage sont corrects. L'appareil est toujours en mode “ Audit ” (cf figure 7).
 - ① Insérer le magasin de réserve dans le préleveur. De haut en bas, l'ordre des filtres est “ Blanc terrain ”, “ Filtre ayant échantillonné en début de semaine ”, “ Filtres vierges ”.
 - ② Appuyer sur la touche F4 <FiltAdv> afin de récupérer le porte-filtre ayant servi au test de fuite externe et au contrôle du débit. Le filtre en position d'échantillonnage est le “ Blanc Terrain ”.
 - ③ Placer le magasin de stockage vide dans son logement. Veiller à ce que le piston interne soit en position haute pour éviter un retournement de porte-filtre lors d'un changement.
 - ④ Appuyer à nouveau sur la touche F4 <FiltAdv> pour faire passer le “ Blanc terrain ” dans le magasin de stockage. Le “ blanc terrain ” est ainsi récupéré. C'est le premier porte-filtre dans le magasin de stockage en partant du bas. Le filtre en position d'échantillonnage est le filtre dont vous avez arrêté le prélèvement en arrivant sur le site.
 - ⑤ Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l'écran principal (cf. figure 1)
 - ⑥ Appuyer sur la touche <RUN> pour recommencer le prélèvement.

Il est à noter que le logiciel de l'appareil amputera la durée de prélèvement du temps nécessaire aux contrôles des paramètres.

- Certains paramètres d'échantillonnage ont nécessité d'être réajustés. L'appareil est donc en mode “ Stop operating ” (cf. figure 1).

- Appuyer sur la touche <MENU> pour faire apparaître l'écran " Master Menu " (cf. figure 8)

Master Menu				
> Status Codes				
System Status				
Sampling Setup				
Data Storage				
System Setup				
Service Mode				
StCode				

Figure 8: écran " Master Menu "

- Insérer le magasin de réserve dans le préleveur. De haut en bas, l'ordre des filtres est " Blanc terrain ", " Filtre ayant échantillonné en début de semaine ", " Filtres vierges ".
- Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur > jusqu'à la ligne intitulée " Service Mode ". Presser <ENTER>. L'appareil demande alors une confirmation de demande d'accès au mode " Services ". Appuyer sur la touche F4 <Yes> pour afficher l'écran " Service Menu " (cf. figure 9):

Service Menu				
System Maintenance Routines				
> Manual Motion Tests				
Calibration / Audit				
Low Level System Info				
Exit Service Mode				
Leak Check	Audit			

Figure 9: écran " Services Menu "

- Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur > jusqu'à la ligne intitulée " Manual Motion Tests ". Appuyer sur la touche F4 <Filt Exch> pour afficher l'écran " Filter Exchange " (cf. figure 10):

Filter Exchange				Step:- - - -	
Valves				1	2
Pressure: OFF	Pump: OFF	NewFilt:	OFF	OFF	OFF
Shuttle: OFF		LiftUp:	ON	OFF	OFF
MagPres: OFF	Shuttle	LiftDn:	OFF	OFF	OFF
LiftPush: OFF	Rdy: ON	PushDn:	ON	OFF	OFF
PushPres: OFF	Ext: OFF	PushUp:	OFF	OFF	OFF
ON/OFF	AmbFilt	FlowVal	Start	Misc	

Figure 10: écran " Services Menu "

- Appuyer sur la touche F4 <Start> commandant le passage du premier porte filtre (le " Blanc terrain ") depuis le magasin de réserve en position d'échantillonnage. Vous pouvez alors récupérer le porte-filtre avec son filtre ayant servi à la vérification du débit d'échantillonnage.
- Revenir à l'écran " Services Menu " en appuyant sur la touche <MENU>. Utiliser les flèches de déplacement (↑ ↓) pour déplacer le curseur > jusqu'à la ligne intitulée " Exit Service Mode ". Appuyer sur <ENTER>. Le préleveur retourne alors sur sa configuration de fonctionnement habituelle.
- Placer le magasin de stockage vide dans son logement. Veiller à ce que le piston interne soit en position haute pour éviter un retournement de porte-filtre lors d'un changement.

Programmer la séquence de prélèvement du filtre n°1 de votre série. Le programme d'échantillonnage est à effectuer en mode "Basic Sampling". Cette programmation est utilisée pour 2 objectifs :

- récupérer le "Blanc Terrain" dans le magasin de stockage,
- lancer le premier échantillonnage sur le filtre ayant déjà prélevé, ceci afin de terminer la journée de prélèvement. Il est à noter que ce prélèvement se fera sur moins de 168 h et que 2 lignes de données lui correspondront dans le fichier de récupération de données de l'appareil.

• A partir de l'écran principal (cf. figure 1), presser la touche F5 <Setup> pour accéder à l'écran "Sample Setup" et aux caractéristiques de programmation par défaut de votre séquence de prélèvements (cf. figure 11)

Sample Definition Method:		Basic	
Default Sample Start Time:		00:00	
Default Sample Duration:		168:00	
Default Sample Repeat Time:		168:00	
Default Filter Type:		P	
Sample Flow Rate:		16.7	
Flow Error Mode: Err		Separators:	No
Help	SetEPA		System

Figure 11: écran "Sample Setup"

• Vérifier qu'elles sont correctes. Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l'écran principal (cf. figure 1). Appuyer sur la touche <F3: FiltSet> pour accéder à l'écran "Basic Sampling" (cf. figure 12):

Stat: OK		Filter Setup		Mode: Stop	
Start date:		28/04/99			
The Current Time is:		11:26	27/04/99		
Sample start at:		00:00	27/04/99		
Each sample will		collect for	168:00 hours		
Help	+ day	next day	FiltLst		

Figure 12: écran affiché en mode "Basic Sampling"

Cet écran permet de programmer votre premier prélèvement

• En mode <EDIT>, remettre la date du jour comme date de début de votre premier prélèvement:

Exemple: Nous sommes le 27/04/99, il est 11h26. La date de début de prélèvement est annoncée au 28/07/99. Cette date est à modifier (cf. figure 12)

• Valider ce changement par <ENTER>. L'appareil avertit alors que le premier prélèvement se fera de manière incomplète par rapport à la configuration de base (prélèvement de 24 heures). Appuyer sur n'importe quelle touche et repasser à l'écran "Basic Sampling". Appuyer sur la touche <ESC> pour revenir à l'écran principal.

• Appuyer sur la touche <RUN> pour lancer l'échantillonnage. Le préleveur fait passer le porte-filtre "Blanc Terrain" dans le magasin de stockage et commence à échantillonner sur le premier filtre. Le "blanc terrain" est ainsi récupéré. C'est le premier porte-filtre dans le magasin de stockage en partant du bas.

Le premier filtre échantillonnera sur une durée inférieure à 24 heures. La programmation par défaut sera reprise par le préleveur dès le deuxième filtre.

ANNEXE 2 :

QUESTIONNAIRE POUR LE CHOIX D'UN LABORATOIRE

EN VUE DE L'ANALYSE DE AS, CD, NI ET PB

DANS LES PM10

Questionnaire destiné aux laboratoires d'analyse pour la mesure des métaux lourds dans les particules atmosphériques

Suivant la 4^{ième} directive européenne, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) doivent mesurer l'As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques. Ces particules sont prélevées sur filtres (généralement en quartz). Ce questionnaire a pour but de faire une première estimation des performances des laboratoires d'analyse qui sont associés à cette surveillance. Les teneurs recherchées sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ng/filtre. Le diamètre des filtres varie de 47 à 150 mm. Les techniques classiquement utilisées sont dites par voie chimique humide et requièrent une préparation préalable de l'échantillon (digestion totale des particules ou extraction des métaux). Les questions suivantes portent sur les étapes de préparation et d'analyse de l'échantillon mises en œuvre par le laboratoire.

Identification

Nom du laboratoire :

Pour quel(s) Association(s) Agréée(s) de Surveillance de la Qualité de l'Air travaillez-vous ? .

.....

Comment mettez-vous en solution les échantillons ?

Type de chauffage employé (plaque chauffante, micro-ondes...) ?

.....

Milieu ouvert ou fermé, quelle marque de matériel?

Si vous travaillez en milieu ouvert, utilisez-vous un réfrigérant ?

Travaillez-vous en zone de contamination minimale (hotte à flux laminaire, salle blanche...) ?

.....

Décrivez le programme de chauffage utilisé (chauffage à X °C ou puissance en Watt pendant Y mn) :

.....

Type, marque, qualité et volume des acides utilisés ?

.....

.....

Effectuez-vous une préparation complémentaire pour l'analyse de l'As ? Si oui, laquelle ?

.....

Quelle est le volume final de l'échantillon ?

Analyse des échantillons

Quelle(s) technique(s) analytique(s) mettez-vous en œuvre pour chacun des éléments suivants (ICP-MS, GF-AAS, ICP-AES, génération d'hydruure...)?

As ?

Cd ?

Ni ?

Pb ?

Performances

Avez-vous analysé ou analysez-vous régulièrement un matériau de référence certifié ? Si oui, lequel ?

Si oui, pouvez-vous indiquer vos résultats de recouvrement sur ce matériau de référence?

	Masse attaquée (mg)	Recouvrement As (%)	Recouvrement Cd (%)	Recouvrement Ni (%)	Recouvrement Pb (%)
Moyenne					
Ecart- type					

Analysez-vous régulièrement des filtres vierges ? Si oui, lesquels (type, marque)?

Si oui, pouvez-vous indiquer vos résultats sur ces filtres et le nombre de filtres analysés?

(ng/filtre)	As	Cd	Ni	Pb
Moyenne				
Ecart-type				
LD ¹				
LQ ²				

¹ LD : Limite de Détection. Pour remplir cette ligne, calculez une estimation de la limite de détection en utilisant t fois la valeur de l'écart-type obtenue lors de l'analyse d'un minimum de sept filtres

vierges au cours d'une même session de mesures. (t est le coefficient de student pour n degrés de liberté à P=0.95 (distribution bilatérale))

² LQ : Limite de Quantification. Pour remplir cette ligne, multipliez par 3 la limite de détection précédemment calculée.

Si vous n'avez pas les données nécessaires pour déterminer les limites de détection et de quantification telles que calculées dans le tableau précédent, pouvez-vous donner ?

① La méthode précise de détermination de vos limites de détection ?

.....

.....

.....

.....

② Quelles sont vos limites de détection (exprimées en ng/filtre) ?

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/filtre)				
LQ (ng/filtre)				

Avez-vous déjà participé à un exercice d'intercomparaison du LCSQA ou à une autre intercomparaison, nationale ou européenne ? Si oui, le(s)quel(s) ?.....

.....

.....

Estimation des Incertitudes

Comment estimez-vous vos incertitudes de mesure ?.....

.....

.....

.....

	As	Cd	Ni	Pb
Incertitude élargie (%)				