

Séminaire LCSQA

Surveillance dans l'air ambiant des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques & des métaux

Eva Leoz-Garziandia

✉ eva.leoz@ineris.fr

☎ 03 44 55 64 59

Collaboratrices: N. Bocquet, M-P. Strub

Guide techniques HAP et norme CEN prEN 15549

- Guides techniques HAP

- Rapport de recommandations de 2004: basé sur l'expérience de l'INERIS dans le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant, sur les résultats du programme pilote et sur les premières discussions du groupe CEN 21
- Rapport de recommandations, mise à jour de 2006: basé sur les préconisations du projet de norme prEn 15549

- Guide technique de 2006

- Interprétation du projet de norme prEN 15549 (B[a]P seul concerné)
- Explication détaillées + recommandations du LCSQA par rapport aux données acquises lors des campagnes ponctuelles, programme pilote, essais d'inter comparaison

Norme CEN prEN 15549

- Soumise au « vote formel »
 - La traduction de la norme en français a été réalisée
 - Les réactions possibles :
 - émettre un vote positif avec des commentaires uniquement éditoriaux
 - émettre un vote négatif étayé par des commentaires négatif pertinents
 - La réponse des membres de la X43 D doit être envoyée à l'AFNOR avant le 1^{er} décembre 2007
 - Publication probable : premier semestre 2008

Les denuders ozone ne sont pas présentés dans la partie normative et apparaissent seulement dans les « notes » et annexes à titre informatif

Plage d'application de la norme : entre 0,04 et 20 ng/m³ pour le B[a]P

Rapport de recommandations pour les HAP : Le Plan

1/ Recommandations pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P et autres HAP dans l'air ambiant

Appareil de prélèvement (denudeurs ozone), durée de prélèvement, supports de prélèvement, stockage des supports de prélèvement, analyse des HAP, estimation des incertitudes

2/ Prélèvement des HAP autour des sources ponctuelles

Travail effectué au seins du GT « polluants de la quatrième directive fille et plomb »

3/ Prélèvement et analyse des HAP dans les dépôts

En absence de norme CEN, basé sur les normes existantes: NF X 43-014, et NF EN ISO 17993

4/ Méthodes de modélisation

A ce jour, du domaine de la recherche

ANNEXES

Prélèvement: **prEN 15549** et *recommandations LCSQA*

- Préleveur conforme à la norme EN 12341 (LVS et/ou HVS) sur 24 heures de prélèvement (directive 2004/107/CE)
 - LD exigée par la norme : $< 0,04 \text{ ng/m}^3$
 - Valeurs à atteindre :
 - 0,96 ng sur l'échantillons si 24 m³ prélevé
 - 28,2 ng sur l'échantillon si 720 m³ prélevé

Recommandation d'utiliser un appareil haut débit (débit supérieur à 15 m³/h) muni d'une tête de prélèvement équivalente à la norme EN 12341

- Placement de l'appareil sur le terrain
 - Pas de renseignements sur la norme prEN 15549
 - *Placement libre avec une préférence pour le placement à l'intérieur d'une station*

Prélèvement: prEN 15549 et denudeurs à ozone

- Des études montrent les pertes de B[a]P par réaction avec O₃ mais :
 - Nombre des données recueillis durant les essais terrain du CEN insuffisants (< 60) : non statistiquement exploitables
 - Dispositif non validé complètement (absence de validation en présence de fort taux d'humidité): impossibilité de donner des indications concernant le conditionnement, la durée de validité, etc.,
 - Un seul dispositif commercialisé : bas débit
 - Appareils avec denudeur non équivalents à la norme EN 12341

A ce jour, il est impossible de normaliser ce type de dispositif ni de préconiser en tant qu'appareil de référence un appareil muni de ce type de dispositif

Supports de prélèvement:

- Filtres en fibre de verre et/ou de quartz, de diamètre variable, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 μm

- pas de conditionnement des filtres
- blancs à atteindre :
0,96 ng sur l'échantillon si 24 m³ prélevé
28,2 ng sur l'échantillon si 720 m³ prélevé

Recommandation de conditionner les filtres au four entre 300 et 500 °C durant une nuit

- Mousses en polyuréthane
 - pas besoin selon la norme prEN 15549
 - si besoin: recommandation de les conditionner par le laboratoire d'analyse, et de vérifier les blancs (moins stricts que pour les filtres)

Mise en place du prélèvement:

- Fréquence de prélèvement : 33% pour les mesures fixes et 14% pour les mesures indicatives (saisie minimale des données de 90%)
 - la démarche la plus pragmatique reste celle de prélever tous les trois jours pour les mesures fixes (33%) et tous les six jours (14%) pour les mesures indicatives
 - présentation du GT « plan d'échantillonnage et reconstitution des données »
- Blancs de terrain
 - faire un blanc terrain tous les 20 filtres, rien est dit sur la possibilité d'extraire ou non le résultats du blanc terrain

En discussion au niveau du GT

- Stockage et transport des supports de prélèvement
 - rien sur le transport, stockage à $T < 20\text{ °C}$ et à l'abri de la lumière
 - recommandation de transporter à $T < 6\text{ °C}$ et de stocker à $T < 6\text{ °C}$ tout à l'abri de la lumière

Analyse en laboratoire :

- Choix des laboratoires
 - dans la mesure du possible travailler avec des laboratoires proches
 - participation des laboratoires aux essais inter laboratoires (LCSQA et/ou autres)
 - **exiger une limite de détection (LD) et/ou de quantification (LQ) en fonction du type d'appareil de prélèvement qui sera utilisé sur le terrain**
- Extraction des supports : plusieurs méthodes d'extraction possibles
 - la norme préconise une durée de stockage avant extraction de 2 mois
 - recommandation de ne pas dépasser un mois de stockage avant extraction
 - Rendement d'extraction compris entre 90 et 110% pour le B[a]P pour une concentration équivalente à la gamme basse d'application de la norme (0,05 ng/m³) avec une incertitude inférieure à 3%
 - Possibilité d'extraire plusieurs filtres sous réserve de prouver la stabilité des échantillons stockés (2004/107/CE)

- Méthodes d'analyse : HPLC/fluorescence ou GC/MS

- LD et LQ fonction du volume d'air prélevé !!!
- La norme exige une LD < à 0,04 ng/m³

De la même façon que pour les métaux, il a été proposé en GT d'être un peu plus stricts que la norme et de retenir une LQ_{exigée} de 0,04 ng/m³ et donc une LD_{exigée} trois fois inférieure (0,013 ng/m³).

Logiquement, la valeur des blancs doit donc être inférieure à cette LD_{exigée}.

Mais attention :

si 720 m³ d'air prélevés, la valeur du blanc doit être < 9,4 ng
si 24 m³ d'air prélevés, la valeur du blanc doit être < 0,3 ng

En discussion au niveau du GT

Expression des résultats :

- Comme stipulé dans la norme prEN 15549, **les concentrations sont exprimés en ng/m^3 aux conditions réelles de P et T du prélèvement**

Détermination des incertitudes :

- Un tableau présenté en chapitre 14 de la norme prEn 15549 donne les paramètres à renseigner pour le calcul des incertitudes de prélèvement et d'analyse ainsi que les exigences minimales pour chaque paramètre
- La directive (2004/107/CE) exige une incertitude inférieure à 50% que ce soit pour les mesures fixes que pour les mesures indicatives
- Sera traité par le GT incertitudes

Essais d'inter comparaison pour les HAP

- Objectifs des essais d'inter comparaison organisés par le LCSQA
 - Comparer les résultats entre des laboratoires utilisant des méthodes analytiques différentes
 - Identifier des problèmes pouvant avoir des nombreuses origines
 - Permettre aux laboratoires participant de s'améliorer
- Intérêt d'organiser ce type d'exercice au sein du LCSQA
 - Faciliter l'inter comparabilité des données dans tout le territoire
 - Estimer les incertitudes élargies en absence de calcul théorique
 - Peu voire aucun exercice de ce type en Europe (les laboratoires étrangers sont demandeurs)

- Organisation des essais d'inter comparaison

Dans ce contexte, les essais organisés dans le cadre du dispositif de surveillance ne sont pas payants et sont basés sur le volontariat des laboratoires.

Afin d'écartier toute ambiguïté, des documents d'information et de consignes sont envoyés aux participants potentiels afin qu'ils soient en mesure de prendre la décision de participer ou non aux essais.

Nous nous attachons à rappeler ces principes à l'ensemble de nos interlocuteurs à chaque occasion,

Ce sont les AASQA qui contactent les laboratoires privés

- Estimation des incertitudes élargies lors de deux derniers exercices :

Estimation des incertitudes élargies à partir de la campagne d'inter comparaison de 2004 pour le B[a]P (**simulation d'un prélèvement bas débit**) :

B(a)P bas débit 24 h Concentrations ambiantes (ng/m3)	Mat	Incertitude élargie	
		Intra labo	Inter labo
0,6	Et	4%	19%
10,8	Et	4%	16%
1,4	Ex	4%	69%
0,1	NIST	20%	200%

Estimation des incertitudes élargies à partir de la campagne d'inter comparaison de 2006 pour le B[a]P (simulation d'un prélèvement haut débit) :

Essai	Laboratoire	Benzo(a)pyrène		Vis à vis de la directive
		CV _R (CV _r)	Incertitude élargie	
ET LNE1 (2.3 ng/m ³) 69 ng/m ³	Tous (10/12)	16,9% (1,5%)	33,8%	Ok mais étalon !!
	Hors aberrants (7/12)	3,6% (1,2%)	7,2%	Ok
ET LNE2 (0.1 ng/m ³) 3 ng/m ³	Tous (12/12)	13,3% (1,7%)	26,6%	Ok mais étalon !!
	Hors aberrants (10/12)	6,0% (1,4%)	12,0%	Ok mais étalon !!
ET INERIS (0.7 ng/m ³) 21 ng/m ³	Tous (12/12)	15,0% (2,2%)	30,0%	Ok mais étalon !!
	Hors aberrants (11/12)	7,8% (1,9%)	15,6%	Ok mais étalon !!
EX (0.008 ng/m ³) 0,25 ng/m ³ bas débit	Tous (11/12)	38,5% (2,1%)	77%	En dehors
	Hors aberrants (8/12)	15,0% (2,8%)	30%	OK mais extrait !!

2004

16%
(10ng/m³)

200%

19%