

Séminaire LCSQA

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

Laurent Alleman

✉ alleman@ensm-douai.fr

☎ 03 27 71 26 24

Collaborateurs: B. Malet, J.C. Galloo

Contenu de la norme CEN 14902: prélèvement

- Préleveur conforme à la norme EN 12341
 - LVS : mise en solution de l'intégralité du filtre
 - HVS : mise en solution d'une partie du filtre impliquant un test d'homogénéité sommaire
- Durée conseillée : 24 h, mais possibilité d'allonger ou de réduire en fonction des concentrations (termes identiques à la norme EN 12341)
- Critères sur les filtres
 - Efficacité minimale de rétention de 99,5 % (particules de 0.3µm)
 - Impuretés métalliques suffisamment faibles pour des limites de détection inférieures ou égales au dixième des valeurs cibles
 - Pas de perte de charge pouvant entraîner un arrêt prématuré par colmatage
 - filtres testés (fibre de quartz, nitrate et acétate de cellulose)

Mise en solution et analyses

- Minéralisation micro-ondes en milieu fermé programmée en température
 - augmentation progressive jusqu'à 180 °C en 20 mn
 - puis augmentation jusqu'à 220 °C et maintien pendant 20 mn
- Mélange acide : $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou HNO_3/HF
- Analyses par GFAAS ou ICP-MS
- Introduction d'échantillons de contrôle (suivi d'étalonnage, solution de contrôle, MCR, blancs réactifs, filtres vierges de laboratoire et de terrain (5% des échantillons))
- Souplesse et rigidités de la méthode
 - Modifiables : acides, programme de température, type de filtres
 - Fixés : mode de chauffage, techniques d'analyse

Critères de performance de la EN 14902

- Calcul de la limite de détection à partir de 10 filtres vierges
 $LD = t \times \text{écart-type sur les filtres vierges (t student = 2.262)}$

	As	Cd	Ni	Pb
LD (ng/m ³)	0,6	0,5	2	50

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

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

- Homogénéité du plomb sur filtre HVS : écart-type relatif inférieur à 5 % pour des sous-échantillons couvrant au minimum 30 % de la surface totale.
- Filtres vierges de laboratoire (soustraction du blanc) et de terrain (validation des données) représentant 5% des filtres échantillonnés

Le guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant

A quoi sert - il ?

- Interprétation de la norme EN 14902, décembre 2005 (AFNOR X43-026). Attention, il ne la remplace pas mais vient s'ajouter à elle !
- Explications détaillées et recommandations pour les points les plus imprécis.
- Retour sur des spécifications techniques déjà évoquées dans les rapports LCSQA mais non incluses dans la norme (choix et utilisation du préleveur, sélection des filtres, stockage, gestion des blancs...)
- Incitation aux meilleures pratiques de terrain et de laboratoire (sélection du laboratoire d'analyse, exigence en terme de qualité...)

Le Plan du guide

1/ DESCRIPTION DU MATERIAL ET DE LA PROCEDURE DE PRELEVEMENT

Préleveur, Filtres, Stockage des filtres, Sens de filtration à respecter, Manipulation des filtres

2/ PROGRAMMATION DU PRELEVEUR

Programmation du Partisol 2025 (Annexe)

3/ PROCEDURE D'ANALYSE DE As, Cd, Ni ET Pb DANS LES PM₁₀

Principe, Préparation des échantillons, Mise en solution, Réactifs, Nettoyage de la verrerie, Minéralisation micro-ondes, Analyse, QA/QC, Critères de performance (blancs, limites de quantification, ...), expression des résultats.

ANNEXE

Programmation de base du Partisol 2025, Débit et configuration du préleveur
Procédure concernant le prélèvement (Récupération des données, Nettoyage de la tête de prélèvement, Test de débit, Préparation des blancs et des magasins, Mise en route)

Vérification des performances

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

- la limite de détection/quantification méthodologique du laboratoire
- le taux de recouvrement de matériaux certifié de référence
- Les blancs de terrain et de laboratoire

- Les limites de détection méthodologique (LDm).

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

$LDm = t \cdot \sigma_{vierges}$ t est le coefficient de student pour n degrés de liberté à $P=0.95$ (distribution bilatérale). Pour 10 échantillons, $n = 9$ et t sera de 2.262.

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

- Les limites de quantification méthodologique (LQm).

Définies dans la norme EN14902 à partir de l'analyse de filtres vierges de laboratoire et peuvent être établies suivant la formule: $LQm = 3 \times LDm$

Selon la norme EN 14902, les limites de détection sont jugées acceptables si elles sont inférieures ou égales 1/10 de la valeur cible. Le tableau ci-dessous résume les limites maximales admissibles exprimées en ng/m^3 .

Valeurs maximales des limites de détection acceptables

	<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

Les concentrations dans l'air ambiant étant très souvent inférieures à cette limite théorique et proche des seuils bas des plages de concentrations de la méthode (voir EN14902 § 1, tableau 1), **nous recommandons vivement que les laboratoires puissent atteindre et garantir des LD et LQ inférieures** comme cela est prévu par la norme EN14902 (§ 5.3.1), détaillées dans le tableau 7 (§ 13.2).

Tableau 1 – Plages de concentrations de la méthode en ng/ m³

	De	A
Pb	1	4000
Cd	0,1	50
As	0,5	350
Ni	2	100

Note extraite de la norme: Si il est nécessaire d'effectuer des mesures à des concentrations plus faibles dans les plages de concentrations de la méthode, des limites inférieures de détection de la méthode seront nécessaires (voir tableau 7)

Tableau 7 – Limite de détection de la méthode en concentration dans l'air

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

Une nouvelle limite de détection exigible auprès des laboratoires peut donc être calculée à partir de ce tableau et exprimée pour un prélèvement d'air de 168 m³

Limites de détection et de quantification de la méthode exigées pour un volume d'air filtré de 168m³ (les valeurs sont arrondies)

	As	Cd	Ni	Pb
<i>LD méthode (ng/m³)</i>	0.06	0.05	0.40	0.30
<i>LD méthode (ng/filtre)</i>	10	8	65	50
<i>LQ méthode (ng/filtre)</i>	30	25	200	150

Les différents **tests d'inter-comparaison** menés jusqu'à présent auprès des **principaux laboratoires français** ont montré que **la plupart d'entre eux étaient capables d'atteindre ces limites de détection basées sur des prélèvements hebdomadaires**.

De ce fait, les notions de LQm exigée, blanc labo exigé et blanc terrain exigé font leur apparition.

Rappel: Les teneurs moyennes des filtres vierges de laboratoires et les limites de détection méthodologiques sont fournies aux AASQA avec les boîtes de filtres en quartz achetées et testées par l'EMD. Elles peuvent donc servir de référence par rapport aux valeurs mesurées par le laboratoire prestataire.

- Les blancs de filtres vierges de laboratoire et de terrain (5% min des échantillons).

	As	Cd	Ni	Pb
LD méthode Exigées LDmex				
LQ méthode Exigées LQmex	30	25	200	150
	118 ± 67	67 ± 34	538 ± 218	3746 ± 3360

Gestion des blancs:

Les valeurs moyennes de concentration des filtres vierges de laboratoires sont généralement inférieures aux limites de quantification méthodologique des laboratoires.

- Dans ce cas, elles ne sont pas soustraites à la valeur des filtres impactés puisque non définies.
- Si elles sont supérieures aux LQm du laboratoire, elles sont soustraites.
- Si elles sont supérieurs à la valeur du blanc labo exigée, elles sont soustraites également mais il convient de prendre des mesures pour identifier puis éliminer la source de contamination.

Les filtres vierges de terrain régulièrement analysés servent uniquement à **valider l'ensemble de la procédure**.

- 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.a.d. qu'il dépasse la limite de quantification méthodologique exigée (LQm ex) et représente plus du tiers (33%) de la valeur des échantillons (avant soustraction du blanc labo) correspondant à la période de prélèvement.

- **Si ces deux critères sont atteints**, les résultats des **échantillons associés à ce blanc de terrain doivent être rejetés**.

Cependant, l'expérience de l'analyste associée à des informations de terrain et du bon sens pourraient amener à contrevenir à ces règles générales qui ne peuvent répondre à tous les cas de figures envisageables.

Attention:

→ Pour des prélèvements journaliers sur filtre en téflon, le GT propose une méthodologie de gestion des données similaire basée sur des LQm exigées adaptées à ce type de prélèvement.

Il faudra en effet tenir compte des blancs spécifiques à ces média filtrants et aux quantités de métaux récoltés en 24 heures (très faibles ou très fortes).

Expression des résultats

Comme stipulé dans la norme EN 14902, **les concentrations sont exprimés en ng/m^3 après soustraction de la moyenne des filtres vierges de laboratoire** pour chaque éléments visés (si quantifiables). Lorsque les valeurs obtenues avant soustraction des blancs de laboratoire sont inférieures à la limite de quantification du laboratoire, il convient de:

- leur attribuer la valeur de la LQm Ex (notion du « pire des cas »)
- d'ajouter un commentaire indiquant que la valeur est en réalité $< \text{LQm}$ du laboratoire.

Cette procédure peut avoir pour effet d'augmenter **très légèrement** les valeurs mais la LQm Ex étant 10 à 100 fois plus faible que la LAT, l'impact est quasi 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 3.

Les pratiques à l'étranger concernant la 4^{ième} directive

- Belgique (Flamande)

25 stations en opérations (4 hebdomadaires, le reste journalier)

Préleveur Lecker PM 10 SEQ 4750 (journalier) et Kleinfiltergerät (hebdomadaire)
Filtres en quartz pour As, Cd, Ni, Pb.

Analyses par XRF mais certains dupliqués avec ICP-MS ou AAS selon EN 14902

Sites industrielles: 6 stations à Hoboken (dépassements VC As, Cd), 4 stations à Genk (Ni), 4 stations à Beerse (As, Cd), Zeelzate, Olen, Overpelt, Balen.
3 stations de mesures ou plus autour de chaque site.

Sites urbains : Gent (370 000 habitants) et Antwerp (50 000 habitants)

Sites ruraux : 1 site à Koksijde (mer du nord)

Dépôts (jauges Nilu, analyses AAS): 6 stations rurales (fond); 11 industrielles (8 Hoboken et 3 Beerse)

- **Angleterre** (NPL report 2004)

(Heavy Metal Monitoring Network –HMMN- créé en 2003)

Pb, Cd, As, Ni et Hg en 10 sites ruraux (Rural Trace Element Network –RTEN-)

Air et précipitations – Hg gazeux mesuré en 13 sites

17 stations en opération (hebdomadaire) :

8 industriels ; 4 trafics (2 Londres, Manchester, Cardiff) ; 4 urbains (Londres, Leeds, Glasgow, Motherwell), 1 rural

Preleveur Partisol 2000 avec PM10 à 1m³/h;

Filtres en Ester de cellulose (47 mm, 0.45µm; GN Metricel Pall) pour As, Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu, Fe, Mn, V, Zn, Pt)

Analyse par ICP-MS après digestion micro-onde selon EN 14902

En 2004: Pas de dépassement de LAT pour Pb et As. 1 dépassement UAT pour Cd. 2 dépassements de VC pour Ni.

Décroissance continue pour tous les éléments suivis

96 % de saisie et objectif de qualité atteint y compris incertitudes (incertitude élargie sur moyenne annuelle As, Cd, Ni, Pb : 31%, 27%, 22%, 18%).

Valeurs moyennes annuelles (ng/m³) : As : 1.12, Cd : 0.65, Ni : 5.38, Pb : 24.7

Pays Bas

- Cd : 14 sites (dont 3 nationaux) entre 0,2 et 0,9 ng/m³
- As : 8 sites (dont 4 nationaux) entre 0,7 et 1,1 ng/m³
- Pb : 14 sites (dont 4 nationaux) entre 9 et 17 ng/m³
- Zn : 8 sites (dont 4 nationaux) entre 24 et 93 ng/m³
- 24 h, 1 jour sur 2 sur filtres Téflon en LVS selon EN-12341 (depuis 2007)
- Analyses selon EN-14902 sur échantillons sélectionnés ou combinés
- Sites 1987-2007: Biest Houtakker, Vlaardingen, Bilthoven, Kollumerwaard
- Depuis 2007 : Vredepeel, Wieringenwerf, Hellendoorn
- Résultats évaluations préliminaires < LAT : 1 seul site recommandé

Autriche

- Cd : 15 sites (et 12 camp. temporaires) entre 0,1 et 1 ng/m³
- As : 14 sites (et 10 camp. temporaires) entre 0,3 et 1,4 ng/m³
- Ni : 13 sites (et 12 camp. temporaires) entre 1,2 et 6,6 ng/m³

Allemagne (Bade wurtemberg)

- Cd : ? sites (104 prélèv. de 24h) entre 0,1 et 0,4 ng/m³
- As : ? sites (104 prélèv. de 24h) entre 0,3 et 1,1 ng/m³
- Ni : ? sites (104 prélèv. de 24h) entre 0,7 et 3,3 ng/m³

Conclusions

- relativement peu de sites fixes permanents par pays pour l'heure (entre 10 et 20, plus en Allemagne)
- réseaux intégrés en GB, régional dans d'autres pays
- peu ou pas d'info sur sites et fréquences de prélèvement
- pas de Ni aux Pays-Bas (autres ML en GB)
- grande similitude des données (teneurs peu élevées)
- Moyennes As , Cd, Ni souvent $<$ LAT (pas d'obligation de mesures, surveillance sur base volontaire)
- Dépassements ponctuels valeurs cibles ML en ZI de Flandres

Assurance qualité et critères de Performance:

Deux types de filtres sont recommandés par le LCSQA:

-les filtres en Téflon PTFE, Ø 47 mm, pour prélèvements journaliers, 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, pour prélèvements hebdomadaires (QMA (Whatman) et QAT-UP (Pall)) peu de perte de charge et des teneurs en éléments métalliques assez faibles (fournis par l'EMD).

- 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 (autres marques: Whatman QMA, FisherBrand, Durieux).