



**HAL**  
open science

# Guide méthodologique pour la surveillance de l'Arsenic, du Cadmium, du Nickel et du Plomb dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques (mise à jour 2021)

Laurent Alleman

## ► To cite this version:

Laurent Alleman. Guide méthodologique pour la surveillance de l'Arsenic, du Cadmium, du Nickel et du Plomb dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques (mise à jour 2021). LCSQA. 2022. hal-04251150

**HAL Id: hal-04251150**

**<https://imt-nord-europe.hal.science/hal-04251150>**

Submitted on 27 Oct 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



### Guide méthodologique pour la surveillance de l'As, du Cd, du Ni et du Pb dans l'air ambiant et dans les dépôts atmosphériques (Version 2021)

# **Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air**

## **GUIDE METHODOLOGIQUE POUR LA SURVEILLANCE DE L’AS, DU CD, DU NI ET DU PB DANS L’AIR AMBIANT ET DANS LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES (VERSION 2021)**

---

**Laurent ALLEMAN**

**IMT Nord Europe– Centre d’Enseignement, de Recherche et d’Innovation  
Energie-Environnement**

**Septembre 2021**

*Rédaction : Laurent Alleman*

*Vérification : Clothilde Mantelle INERIS, le 08/11/2021, Aude Bourin, IMT Nord Europe le 08/06/2021*

*Approbation : Nadine Locoge, IMT Nord Europe, le 03/03/2022*



MINISTÈRE  
DE LA TRANSITION  
ÉCOLOGIQUE  
ET SOLIDAIRE

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*

## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils 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 au ministère et 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.

## TABLES DES MATIERES

---

<b>1. Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>2. Recommandation pour le prélèvement et l'analyse des métaux réglementés dans l'air ambiant</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1 Normes disponibles</b> .....	<b>6</b>
2.1.1 NORME EUROPEENNE NF EN 14902.....	6
<b>2.2 Prélèvements</b> .....	<b>7</b>
2.2.1 Appareil de prélèvement.....	7
2.2.1.1 Etalonnage de l'appareil.....	8
2.2.1.2 Nettoyage de l'appareil.....	9
2.2.1.3 Transport de l'appareil.....	9
2.2.1.4 Placement de l'appareil sur le terrain.....	9
2.2.1.5 Utilisation de l'appareil sur le terrain.....	9
2.2.2 Supports de prélèvement.....	10
2.2.2.1 Types de filtres.....	10
2.2.2.2 Stockage des filtres et blancs de terrain.....	11
2.2.2.3 Blancs de filtres de laboratoire.....	11
2.2.3 Mise en œuvre du prélèvement.....	11
2.2.3.1 Manipulation et transport des supports de prélèvement.....	11
2.2.3.2 Durée du prélèvement.....	12
2.2.3.3 Fréquence du prélèvement.....	12
2.2.3.4 Blancs des filtres de terrain.....	13
2.2.3.5 Stockage des échantillons après prélèvement (dans le préleveur).....	13
2.2.3.6 Transport et stockage des échantillons après prélèvement (au laboratoire).....	14
<b>2.3 Analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub></b> .....	<b>14</b>
2.3.1 Principe.....	14
2.3.2 Mise en solution.....	14
2.3.3 Réactifs.....	15
2.3.4 Minéralisation micro-ondes.....	15
2.3.4.1 Le taux de recouvrement sur le MCR NIST 1648.....	16
2.3.4.2 Les limites de détection et de quantification méthodologiques (LDm et LQm).....	16
2.3.5 Analyse.....	19

2.3.6	QA/QC .....	19
<b>2.4</b>	<b>Rendu des résultats .....</b>	<b>19</b>
2.4.1	La gestion des blancs de filtres en Quartz .....	19
2.4.2	La gestion des blancs de filtres en Téflon .....	21
2.4.3	Expression des résultats .....	21
<b>2.5</b>	<b>Estimation des incertitudes .....</b>	<b>22</b>
2.5.1	Incertitudes liées au prélèvement .....	23
2.5.2	Incertitudes liées à l'analyse .....	23
<b>2.6</b>	<b>Exercice de comparaisons inter-laboratoires (CIL) .....</b>	<b>24</b>
<b>3.</b>	<b>Prélèvement et analyse des métaux dans les dépôts.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Norme NF EN 15841 .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2</b>	<b>Dépôt atmosphérique total .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3</b>	<b>Sites de prélèvements .....</b>	<b>26</b>
<b>3.4</b>	<b>Prélèvements .....</b>	<b>27</b>
3.4.1	Appareil de prélèvement .....	27
3.4.2	Placement du collecteur .....	28
<b>3.5</b>	<b>Choix du protocole d'échantillonnage.....</b>	<b>29</b>
3.5.1	Mise en place du prélèvement .....	29
3.5.1.1	Durée et fréquence du prélèvement.....	29
3.5.1.2	Récupération, transport des échantillons collectés.....	29
3.5.2	Exigences en matière d'échantillonnage .....	29
3.5.3	Stockage des échantillons de dépôts totaux et de dépôts humides .....	30
3.5.4	Acidification .....	30
3.5.5	Blancs de terrain .....	30
3.5.6	Blancs de laboratoire .....	31
3.5.7	Limite de détection et de quantification .....	31
<b>3.6</b>	<b>Préparation des échantillons issus des collecteurs Bergerhoff .....</b>	<b>31</b>
<b>3.7</b>	<b>Analyse .....</b>	<b>31</b>
<b>3.8</b>	<b>Contrôle qualité .....</b>	<b>31</b>
<b>3.9</b>	<b>Rendu des résultats .....</b>	<b>32</b>
<b>3.10</b>	<b>Estimation des incertitudes .....</b>	<b>32</b>
<b>4.</b>	<b>Modélisation.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Méthodes de modélisation .....</b>	<b>34</b>
<b>4.2</b>	<b>Techniques d'estimation objective.....</b>	<b>34</b>
<b>4.3</b>	<b>Estimation des incertitudes .....</b>	<b>34</b>
<b>5.</b>	<b>Cahier des charges pour les analyses de métaux .....</b>	<b>35</b>
<b>6.</b>	<b>Références .....</b>	<b>36</b>
<b>7.</b>	<b>Liste des annexes .....</b>	<b>38</b>
<b>ANNEXES 1</b>		
<b>Questionnaire pour le choix d'un laboratoire en vue de l'analyse de As, Cd, Ni et Pb dans les PM10 .....</b>		<b>42</b>

**Ce rapport est une mise à jour du guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, du Cd, du Ni et du Pb dans l'air ambiant et dans les dépôts atmosphériques rédigé en 2011 par le LCSQA.**

**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 4 métaux réglementés dans les PM<sub>10</sub> (NF EN 14902 : 2005) et dans les dépôts humides ou totaux (NF EN 15841 : 2010). Pour les mesures des métaux dans les PM<sub>10</sub>, il préconise désormais 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 utilisé comme une aide à la réalisation du cahier des charges à transmettre aux laboratoires en charge des analyses de ces métaux et comme une aide à la gestion des résultats de concentration en ces 4 métaux pour les AASQA.**

Il s'articule de la façon suivante :

- **Un chapitre sur le prélèvement et l'analyse de As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant comme explicité par la Directive 2004/107/CE :**

Les mises à jour concernent :

- L'intégration de l'ensemble des résolutions prises en CS « benzène-HAP-métaux lourds », approuvées en CPS depuis 2011 et intégrées dans le Référentiel Technique National (téléchargeable sur le site web du LCSQA : <https://www.lcsqa.org/fr/referentiel-technique-national>) ;
- L'intégration des exigences de la norme NF EN 12341 Juin 2014 (en cours de révision pour 2022) relatives au prélèvement des PM<sub>10</sub> et applicables pour le prélèvement des métaux particuliers ;
- L'harmonisation des procédures de validation des échantillons et des blancs vis à vis du guide méthodologique pour la surveillance des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts de 2015 ;
- Les résultats des derniers exercices de comparaisons inter-laboratoires organisés par le LCSQA en 2020 (section 2.5).

- **Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse des métaux dans les dépôts :**

Les mises à jour concernent :

- L'intégration des exigences de la mise à jour de la norme NF X43-014 Nov. 2017 Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination des retombées atmosphériques totales - Echantillonnage ;
- La préparation des échantillons avant analyses ;
- La mise en adéquation du guide et des procédures mises en œuvre dans le cadre du dispositif MERA et des sites ruraux nationaux.

- **Un chapitre concernant la modélisation :**

Les textes réglementaires européens introduisent la prise en compte de la modélisation et de l'estimation objective de manière conditionnelle, afin de produire un niveau d'information sur la qualité de l'air, complémentaire aux mesures. Ce chapitre propose des éléments de définition de l'estimation objective et fait un état des études de modélisation des concentrations atmosphériques des métaux.

- **Un chapitre proposant une liste des éléments essentiels que les AASQA doivent faire apparaître dans le cahier des charges lors de leur demande de réalisation des analyses des métaux réglementés auprès des laboratoires prestataires.**

## REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

---

Le LCSQA remercie l'ensemble des AASQA pour leur travail et leur participation pour la rédaction et la validation de ce guide.

## 1. INTRODUCTION

---

Comme préconisé dans la IV<sup>ème</sup> directive fille (2004/107/CE) (European Official Journal, 2004), la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des métaux dans l'air ambiant est obligatoire dans les états membres depuis le 15 février 2007. On peut également mentionner la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance introduisant un certain nombre d'exigences sur lesquelles la France s'est engagée : « participer activement aux programmes entrepris au titre de la Convention qui concernent les effets de la pollution atmosphérique sur la santé et l'environnement et aux programmes sur la surveillance atmosphérique et la modélisation ». Le protocole qui concerne les métaux lourd nommé Aarhus a été amendé en 2012.

Récemment, l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant contribue à transposer en droit français les précédentes directives. L'expérience acquise par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) permet de mettre en évidence les difficultés liées à la mise en place de la surveillance de ces composés sur le terrain. Le LCSQA-IMT Nord Europe a participé aux discussions des groupes de travail européens en lien avec à la surveillance de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub> (CEN/TC 264/WG14) et dans les retombées atmosphériques (CEN/TC 264/WG20) ayant abouti respectivement aux normes NF EN 14902 :2005 et NF EN 15841 :2010 ainsi qu'à la mise à jour de la norme AFNOR NF X43-014 :2017 « Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination des retombées atmosphériques totales - Echantillonnage - Préparation des échantillons avant analyses ».

Les enseignements tirés des travaux menés en étroite collaboration entre les AASQA, les laboratoires d'analyse, le LCSQA, le CEN ainsi que des discussions qui ont eu lieu dans le cadre de l'ancienne Commission de Suivi (CS) « Benzène- HAP - Métaux » ont permis de réaliser une mise à jour du guide méthodologique et technique pour le prélèvement et l'analyse des métaux réglementés dans l'air ambiant rédigé en première version en 2007 et mis à jour en 2011. Cette nouvelle édition a également pour but d'harmoniser la présentation et les recommandations par rapport au « Guide méthodologique pour la surveillance des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts » paru en 2015.

## 2. RECOMMANDATION POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DES METAUX REGLEMENTES DANS L'AIR AMBIANT

---

**Ce chapitre se conçoit comme le référentiel français en termes d'exigences de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour l'analyse des 4 métaux réglementés dans les PM<sub>10</sub> comme préconisé par la Directive 2004/107/CE.**

**Basé sur la norme NF EN 14902 (AFNOR, 2005) et la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014) (pour le prélèvement des PM<sub>10</sub>), il préconise des critères de qualité des prélèvements, d'analyse des échantillons avec notamment des exigences sur les limites de quantification (LQ) et de détection (LD) et sur la gestion des blancs 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 l'usage des laboratoires en charge des analyses de ces métaux et comme une aide à la gestion des résultats de concentration en ces 4 métaux dans les PM<sub>10</sub> pour les AASQA.**

Il convient de noter que, lors de la lecture de ce guide, en dehors des mentions précises des textes réglementaires (Directive 2004/107/CE, norme NF EN 14902, ...), les recommandations qui suivent sont issues de l'expérience du LCSQA-IMT Nord Europe (travaux du LCSQA et travaux de recherche) et des AASQA en matière de prélèvement et d'analyse des métaux réglementés dans l'air.

De plus, il est important de signaler que la norme NF EN 14902 a été rédigée exclusivement pour le prélèvement et l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub> de l'air ambiant. Concernant l'analyse d'autres éléments métalliques, des recommandations sont indiquées dans le rapport LCSQA « surveillance des métaux » publié en 2014<sup>1</sup>.

### 2.1 Normes disponibles

Comme indiqué précédemment, toutes les dispositions de la norme NF EN 14902 (AFNOR, 2005) doivent être mises en œuvre pour l'analyse des métaux réglementés par la Directive de 2004. Pour la partie prélèvement, les dispositions de la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014) et notamment pour des prélèvements autres que ceux réalisés avec des préleveurs à 2,3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> doivent être mises en œuvre.

#### NORME EUROPEENNE NF EN 14902

*Qualité de l'air ambiant– Méthode normalisée pour la mesure du Pb, Cd, As et Ni dans la fraction MP10 de la matière particulaire en suspension.*

Cette norme est applicable pour les domaines de concentrations atmosphériques suivants :

→ en Pb : compris entre 1 ng.m<sup>-3</sup> et 4000 ng.m<sup>-3</sup>,

---

<sup>1</sup> Téléchargeable sur le site du LCSQA (<https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2014/mines-douai/surveillance-metaux-particules-suspension>)

- en Cd : compris entre 0,1 ng.m<sup>-3</sup> et 50 ng.m<sup>-3</sup>,
- en As : compris entre 0,5 ng.m<sup>-3</sup> et 350 ng.m<sup>-3</sup>,
- en Ni : compris entre 2 ng.m<sup>-3</sup> et 100 ng.m<sup>-3</sup>.

Pour ces 4 éléments, seule est concernée la fraction PM<sub>10</sub> échantillonnée avec un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014). Les filtres utilisés peuvent être en fibres de quartz ou en nitrate ou acétate de cellulose, de diamètre variable en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé, avec un rendement de collecte minimal de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm. La durée de prélèvement conseillée par la Directive 2004/107/CE est de 24 heures.

Une seule méthode d'extraction en milieu fermé est proposée dans la norme : le four micro-onde à environ 220°C. Deux mélanges d'extraction sont proposés : HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>/HF. Deux méthodes analytiques sont également possibles :

- analyse par ICP-MS, avec l'utilisation d'un étalon interne (ex : Scandium, Yttrium, Indium, Bismuth) et prise en compte des interférences isobariques (correction mathématique) ou polyatomiques.
- analyse par Absorption Atomique.

L'incertitude de mesure élargie (pour un intervalle de confiance à 95 % et applicable dans la région de la valeur cible appropriée) doit être inférieure à 25 % pour le Pb (Directive 2008/50/CE) et 40% pour le Cd, As et Ni (Directive 2004/107/CE).

## 2.2 Prélèvements

Le choix de l'appareil de prélèvement doit se faire en fonction des indications de la Directive 2004/107/CE. De plus, une la liste des appareils conformes sur le plan technique téléchargeable sur le site du LCSQA. Les prélèvements doivent être réalisés suivant les prescriptions de la **norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014)** : "Air ambiant - Méthode normalisée de mesurage gravimétrique pour la détermination de la concentration massique MP10 ou MP2,5 de matière particulaire en suspension". Cette norme définit le principe de conception d'un préleveur et de sa tête de prélèvement. Le débit associé est de 2,3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. L'utilisation de préleveurs travaillant à un autre débit (ex : 1 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> ou 30 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) est néanmoins possible si elles répondent aux exigences des normes NF EN 12341 et NF EN 14902.

### 2.2.1 Appareil de prélèvement

La Directive 2004/107/CE et la norme NF EN 14902 imposent l'utilisation d'un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341. La directive 2015/1480/CE modifie les textes précédents et indique que « *les États membres peuvent également utiliser toute autre méthode dont ils peuvent démontrer qu'elle produit des résultats équivalents à ceux de la méthode susmentionnée* ». De ce fait, un appareil de référence ou des appareils équivalents à cette norme sont utilisables qu'ils soient à bas, moyen et/ou haut débit. Il convient de consulter la liste des appareils conformes techniquement sur le site web du LCSQA (<https://www.lcsqa.org/fr/conformite-technique-appareils-mesure>).

**Compte tenu des incertitudes de mesure fixées par les Directives à 40 % pour As, Cd, Ni (2004/107/CE) et 25% pour le Pb (2008/50/CE) ainsi que des résultats obtenus lors des comparaisons entre différents laboratoires d'analyses (comparaisons inter-laboratoires) réalisées par le LCSQA-IMT Nord Europe depuis 2004, le LCSQA recommande, dans l'état actuel des performances analytiques des laboratoires, l'utilisation d'un appareil bas débit à 2,3 m<sup>3</sup>/h (ou à 1 m<sup>3</sup>/h) muni d'une tête PM<sub>10</sub> conforme à la norme NF EN 12341 (ou équivalente dans le cas d'un débit à 1 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) qui permet la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voire plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (Ø 47 mm), limitant ainsi les risques de contamination.**

Selon l'expérience acquise depuis de nombreuses années par le LCSQA et les AASQA et comme proposé dans la Directive 2015/1480/UE, il est admis de pouvoir réaliser des sous-échantillonnages de filtre PM<sub>10</sub> à condition d'apporter la preuve que ces sous-échantillons (poinçons de filtre) soient représentatifs de l'ensemble de l'échantillon (homogénéité des particules à la surface du filtre) et que la sensibilité de détection n'est pas amoindrie par rapport aux objectifs pertinents de qualité des données. Dans le cas de l'utilisation d'un HVS (High Volume Sampler) et de l'analyse partielle de son filtre (Ø 150 mm), il est nécessaire de montrer l'homogénéité du dépôt de particules sur le filtre (voir NF EN 12341 :2014 et NF EN 14902 :2005). 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 pris comme élément de référence 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 en début de campagne.

### 2.2.1.1 Etalonnage de l'appareil

Les contrôles d'étanchéité et les procédures d'étalonnage sont normalement décrits dans les manuels d'utilisation des appareils de prélèvement et doivent être effectués selon la norme NF EN 12341. Par ailleurs, les procédures qualité, en vigueur dans les AASQA, précisent bien la fréquence ainsi que les méthodes d'étalonnage les plus appropriées. Pour la plupart des appareils de prélèvement, 3 grandeurs sont à contrôler et à étalonner le cas échéant : la température, la pression et le débit (Guide LCSQA, 2018<sup>2</sup>).

- La température :

Un étalonnage annuel à l'aide d'un thermomètre de référence doit être réalisé. Un étalonnage est indispensable lors du déplacement de l'appareil dans des zones géographiques présentant des conditions climatiques significativement différentes (e.g. zone maritime vers zone d'altitude).

- La pression :

Un étalonnage annuel à l'aide d'un baromètre de référence doit être réalisé.

Dans le cas où l'appareil serait amené à être déplacé (notamment, sur des lieux situés à des altitudes différentes), un étalonnage systématique est indispensable.

---

<sup>2</sup> Téléchargeable sur le site du LCSQA (<https://www.lcsqa.org/fr/rapport/guide-methodologique-pour-le-contrôle-des-paramètres-critiques-pour-la-mesure-des>)

- Le débit :

Une vérification du débit avec étalonnage au minimum tous les 3 mois à l'aide d'un débitmètre de référence doit être réalisée.

Dans le cas où l'appareil serait amené à être déplacé, un étalonnage systématique à chaque déplacement est indispensable. La norme NF EN 14902 précise que la différence entre le débit nominal et le débit mesuré doit être  $\leq 5\%$ , ce qui est équivalent aux exigences de la norme NF EN 12341 indiquant que la variabilité relative à la constance du débit volumique de prélèvement doit être  $\leq 5\%$  du débit nominal (en débit instantané).

### 2.2.1.2 Nettoyage de l'appareil

Un nettoyage de la tête de prélèvement tous les trois mois (procédure harmonisée pour la mesure des PM, des HAP et des métaux), afin d'enlever les grosses particules déposées, doit être réalisé.

Le LCSQA recommande un nettoyage avec de l'eau faiblement savonneuse suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée et d'un séchage à l'air libre sur une surface propre.

Les supports de filtres doivent également être nettoyés après chaque utilisation, avec de l'eau savonneuse et rincés avec de l'eau déminéralisée puis séchés. Alternativement, un nettoyage régulier à l'air comprimé sec est généralement suffisant.

Les AASQA disposant d'un laboratoire en interne, peuvent rincer les têtes de prélèvement avec de l'acétone pour analyse pour éliminer toute trace d'eau (attention à la présence des joints en Viton, qui ne doivent pas être mis en contact avec des solvants).

### 2.2.1.3 Transport de l'appareil

Il est recommandé d'éviter de transporter l'appareil en position horizontale, position susceptible de conduire à un desserrage des vis, ou au débranchement des connectiques. L'idéal est le transport en position verticale.

### 2.2.1.4 Placement de l'appareil sur le terrain

Les appareils peuvent être placés à l'intérieur ou à l'extérieur d'un local. Le placement de l'appareil à l'intérieur d'un local facilite la manipulation des filtres, avant et après prélèvement, et diminue les problèmes liés aux intempéries et au vandalisme. Dans les deux cas, des dispositions sont à prendre notamment en termes de stockage des échantillons dans le préleveur pour envoi au laboratoire d'analyse (voir section 2.2.3.5).

### 2.2.1.5 Utilisation de l'appareil sur le terrain

La norme NF EN 12341 préconise le graissage des plateaux d'impaction de la tête de prélèvement PM<sub>10</sub> (telle que décrite dans la norme) avec la graisse recommandée par le constructeur.

## 2.2.2 Supports de prélèvement

### 2.2.2.1 Types de filtres

Les normes NF EN 12341 et NF EN 14902 préconisent l'utilisation de filtres de diamètres variables en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé répondant 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 d'au moins 6 filtres vierges (10 filtres pour un site MERA) 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 ( $\leq 10\%$  de la valeur cible) ou mieux (voir §2.3.4.2).
- L'utilisation d'un filtre dans la ligne de prélèvement ne doit pas induire une perte de charge, notamment fonction des concentrations en PM, telle qu'elle pourrait 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 (rapport LCSQA 2000 : Conditions de prélèvement des particules en vue de l'analyse des métaux)<sup>3</sup> :

- **les filtres en Téflon PTFE, Ø 47 mm pour des prélèvements journaliers**, présentant des teneurs en éléments métalliques très faibles. Par exemple le filtre Zéfluor de marque Pall Gelman (taille de pores 2 µm) engendre une perte de charge assez faible pour un filtre Téflon ;
- **les filtres en fibre de quartz, Ø 47 mm pour des prélèvements hebdomadaires** ou plus occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques suffisamment faibles en As, Cd, Ni et Pb. Par exemple le filtre QMA de marque Whatman ou le filtre QAT-UP de marque Pall peuvent convenir ;
- **les filtres en fibre de quartz, Ø 150 mm** (de marque Schleicher & Schuell ou Infiltec) pour un préleveur HVS ont été testés avec succès lors d'inter-comparaison en 1999 (rapport LCSQA 2000 : Conditions de prélèvement des particules en vue de l'analyse des métaux)<sup>3</sup>.

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 six filtres vierges (10 filtres pour un site MERA). Même les filtres Téflon,

---

<sup>3</sup> Téléchargeable sur le site du LCSQA (<https://www.lcsqa.org/fr>)

habituellement à faibles teneurs en métaux, présentent parfois des concentrations anormalement élevées.

Le LCSQA-IMT Nord Europe peut contrôler sur demande l'homogénéité et les niveaux de blancs des filtres achetés par les AASQA.

#### 2.2.2.2 Stockage des filtres et blancs de terrain

Les filtres ne nécessitent pas de conditionnement préalable mais doivent être stockés dans des boîtes de transport individuelles propres pour filtres du type **Boîte de Pétri en polystyrène** hermétiques ( $\varnothing$  47 mm) - par exemple la référence Analyslide de marque Pall Gelman - ou autres boîtes de Pétri du même type, disponibles auprès des fournisseurs de matériel de laboratoire. Une fois annotées les informations concernant chaque prélèvement 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.

**Un stockage des filtres vierges avant prélèvement au sein du préleveur** (dans le magasin d'approvisionnement des filtres) **sur une durée maximale de 1 mois est recommandé.**

Dans ce cas, des blancs de terrain (6 filtres minimum) doivent subir la même procédure et être stockés au sein du préleveur avant échantillonnage, sur une même durée que les échantillons.

#### 2.2.2.3 Blancs de filtres de laboratoire

**La procédure à appliquer pour la gestion des blancs lors du rendu des résultats est indiquée en section 2.4.1.**

La norme NF EN 14902 recommande l'analyse d'au moins un filtre vierge de laboratoire tous les 20 échantillons. La réalisation **d'au moins 6 blancs de filtres est exigée** (10 blancs de filtres sont recommandés pour le calcul des limites de détection) lors du premier contact avec le laboratoire d'analyse, ainsi qu'au moins **6 blancs de filtres, pour chaque nouveau lot commercial de filtres, pris au hasard** (10 filtres pour un site MERA). Cela permet de vérifier que la variabilité des blancs est suffisamment basse pour respecter les limites de détection (10% des valeurs cibles ou limites). A noter que la valeur des blancs exprimé en  $\text{ng}/\text{m}^3$  peut varier en fonction du volume d'air effectivement prélevé.

**Dans le cas d'un regroupement des filtres échantillonnés (« réels ») pour une extraction groupée, le blanc des filtres de laboratoire devra être déterminé en faisant une extraction groupée du même nombre de filtres que celui utilisé lors de l'extraction des échantillons « réels ».**

### 2.2.3 Mise en œuvre du prélèvement

#### 2.2.3.1 Manipulation et transport des supports de prélèvement

Toute manipulation de filtres (mise en place dans les cassettes porte-filtres, stockage dans les boîtes de Pétri propres) doit se faire dans un local propre avec des gants non poudrés (latex ou nitrile).

**Manipuler les filtres avec une pince en plastique propre non crantée** (ex. Pince brucelles en PMP - polyméthylpentène) lors de la mise en place dans le support de prélèvement. La boîte, ou le support de prélèvement, est **mis dans un sachet hermétique à fermeture zip® lors du transport** puis transporté sur le site de prélèvement à température ambiante. L'identification des filtres et les informations relatives aux prélèvements seront apposées sur la boîte de Pétri. Les porte-filtres doivent être propres visuellement.

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, séparées par des intercalaires.** 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.

### 2.2.3.2 Durée du prélèvement

La durée de prélèvement de 24 heures conseillée par la Directive 2004/107/CE conformément à la norme NF EN 12341 a été supprimée dans la Directive 2015/1480/CE et il est indiqué dans la norme NF EN 14902 que des concentrations plus faibles peuvent nécessiter des prélèvements plus longs. **Des prélèvements d'une semaine permettent de répondre aux recommandations des directives en termes de couverture temporelle et d'incertitudes. En cas de niveaux très bas, cette durée de prélèvement peut être étendue (14 jours pour un site MERA), sous réserve de la maîtrise de la perte de charge et des risques éventuels de colmatage.**

### 2.2.3.3 Fréquence du prélèvement

Les Directives 2004/107/CE et 2015/1480/CE préconisent :

- pour les mesures fixes de l'As, Cd et Ni dans l'air ambiant, une couverture temporelle annuelle minimale de prélèvement de 50%, avec une saisie minimale des données de 90% ;
- pour les mesures indicatives de l'As, Cd et Ni dans l'air ambiant, une couverture temporelle annuelle minimale de prélèvement de 14%, avec une saisie minimale des données de 90% ;
- que l'échantillonnage doit être réparti sur les jours ouvrables et sur l'année.

En respect des recommandations des Directives 2004/107/CE et 2015/1480/CE, le Guide méthodologique pour le calcul des statistiques relatives à la QA- 2016 préconise :

- **la moyenne annuelle soit calculée comme la moyenne pondérée des données dans laquelle chaque mesure se voit affecter un poids proportionnel à la durée du prélèvement qu'elle représente (Malherbe, Guide méthodologique Calcul des statistiques relatives à la qualité de l'air, 2016).**
- pour les mesures fixes de l'As, Cd et Ni dans l'air ambiant, une **couverture des données annuelle** minimale (à savoir une couverture temporelle fois la saisie minimale des données) de 43% ;
- pour les mesures fixes de Pb dans l'air ambiant, une **couverture des données annuelle** minimale de 85% ;
- pour les mesures indicatives de l'As, Cd de Ni et de Pb dans l'air ambiant, une **couverture des données annuelle** minimale de 13% ;
- que l'échantillonnage doit être réparti sur les jours ouvrables et sur l'année.

Pour les mesures indicatives de l'As, Cd de Ni et de Pb dans l'air ambiant, la **couverture des données annuelle** minimale de 13% doit être respectée sur chaque semestre ;

Afin d'éviter une sous-estimation des concentrations annuelles, la **stratégie avec des prélèvements réalisés à minima pendant 8 semaines minimum réparties sur l'année est la plus adaptée pour rendre compte des moyennes annuelles.**

Dans le cas où les concentrations des 4 métaux réglementés sont inférieures au seuil d'évaluation inférieur (SEI) sur 3 années consécutives sur l'ensemble des ZAS d'une région, la **stratégie de surveillance**, adoptée en 2013 avec application à partir de 2014, sera mise en place (cf. **Référentiel Technique National**). Elle concerne les HAP, le benzène et les métaux :

- **Suivi d'un site par région pour tous les polluants (benzène, HAP, métaux).**
- **Ce site doit être si possible pérenne.**
- **Sites hors contexte industriel et sites ruraux réglementaires.**
- **Site choisi par l'AASQA en fonction de chaque région.**
- **Site représentatif d'une exposition générale de la population (au choix de l'AASQA).**
- **Colocalisation non exigée entre benzène, HAP et métaux.**
- Métaux de la directive et selon la norme.
- **En cas de dépassement du seuil d'évaluation inférieur ou supérieur, la Directive sera appliquée.**

Il est précisé que ces éléments s'appliquent pour les PRSQA en cours et pourront être revus en fonction de leur révision périodique éventuelle.

#### 2.2.3.4 Blancs des filtres de terrain

**Pour la gestion des blancs lors du rendu des résultats, voir section 2.4.1.**

La norme NF EN 14902 indique que la réalisation **d'au minimum un blanc de filtre de terrain tous les vingt filtres doit être faite** afin de contrôler qu'il n'y a pas de contamination de l'échantillon lors du transport. **Le LCSQA indique qu'il est obligatoire de réaliser au minimum 6 blancs de filtre de terrain par an et par site de prélèvement, uniformément répartie sur la période de prélèvement.** Il est recommandé que le nombre total de blanc de filtre de terrain représente au minimum 10 % du nombre d'échantillons collectés par site de prélèvement. Les mêmes contraintes que pour les blancs de filtre de laboratoire sont applicables aux blancs de filtre de terrain (voir section 2.2.2.3).

#### 2.2.3.5 Stockage des échantillons après prélèvement (dans le préleveur)

La norme NF EN 14902 ne donne aucune précision quant au stockage éventuel des échantillons dans les échantillonneurs. Il n'y a pas de consigne de température à respecter. On peut considérer qu'une **durée de stockage des filtres au sein des préleveurs de 4 semaines au maximum est conseillée afin de limiter les risques de contamination éventuels.** Dans ce cas, des blancs de filtre de terrain ayant séjournés durant une période équivalente aux échantillons sont à prévoir.

### 2.2.3.6 Transport et stockage des échantillons après prélèvement (au laboratoire)

Une fois le prélèvement terminé, les échantillons doivent être transportés selon la procédure suivante par exemple.

Le filtre peut être retiré de son support de prélèvement avec des pinces et placé dans une boîte de Pétri (propre) pour le transport. La boîte de Pétri est ensuite placée dans un sachet hermétique de type sachet zip®.

La norme NF EN 14902 ne stipule pas de durée maximum de conservation après échantillonnage. Il est par contre recommandé de stocker les filtres au laboratoire ou durant le transport, à l'abri de la poussière dans un récipient hermétique réfrigéré ou à température ambiante.

**Il convient néanmoins de bien considérer que le délai maximum admissible pour l'information du public par les AASQA et donc la mise à disposition des données est de 3 mois (voir section 2.4). En conséquence, une analyse des échantillons 2 mois au plus tard après échantillonnage est préconisée.** La possibilité de conserver les échantillons au-delà de ces 2 mois permet uniquement de pallier à d'éventuels problèmes analytiques du laboratoire ou retards d'envoi des échantillons par l'AASQA.

## 2.3 Analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub>

L'analyse des métaux est effectuée par des laboratoires prestataires choisis par les AASQA.

Le choix des laboratoires doit être fait en fonction de différents paramètres tels que :

- le respect de la norme NF EN 14902 pour laquelle l'accréditation du laboratoire est une exigence ;
- le respect des limites de quantification et de détection à atteindre en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé et de la typologie des stations donc des teneurs en métaux collectés sur filtres (voir section 2.3.3) ;
- la qualité des blancs analytiques (voir section 2.3.4.2) ;
- la participation obligatoire aux comparaisons inter-laboratoires (CIL) organisées par le LCSQA et l'obligation d'en fournir les résultats afin de garantir la qualité des résultats obtenus ;

### 2.3.1 Principe

La procédure décrite ci-après reprend les préconisations principales de la **norme NF EN 14902** : "Qualité de l'air ambiant : Méthode normalisée pour la mesure de Pb, Cd, As et Ni dans la fraction PM<sub>10</sub> de la matière particulaire en suspension".

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 le plus souvent dilué puis analysé par **ICP-MS ou GFAAS**.

### 2.3.2 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).

### 2.3.3 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 µS/cm (18,2 MΩ) ;
- de l'**acide nitrique concentré (65 %) (type Suprapur®)** 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 Suprapur®)** dont les concentrations spécifiées par le fournisseur en As, Cd, Ni et Pb sont inférieures à 0,005 mg/L.

Des blancs de réactifs utilisés pour l'extraction et l'analyse des métaux doivent être effectués lors de chaque série d'analyse en suivant les bonnes pratiques de laboratoire.

### 2.3.4 Minéralisation micro-ondes

Le LCSQA préconise un mélange acide nitrique / eau oxygénée pour la mise en solution des métaux réglementés. Les proportions ne sont pas fixées de façon stricte. Celles proposées par la norme sont de 4 volumes d'acide nitrique pour 1 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-ondes en milieu fermé** en suivant le **programme de température indicatif** suivant :

**Tableau 1 : Programme indicatif de température pour le minéralisateur**

	<i>Température initiale</i> (°C)	<i>Température finale</i> (°C)	<i>Durée (mn)</i>
<b>Etape 1</b>	20	220	20
<b>Etape 2</b>	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** (l'acide fluorhydrique HF n'est pas recommandé par le LCSQA car il entraîne fréquemment des contaminations) **ou encore un autre programme de température**. Une exigence est associée à ces modifications, à savoir **montrer l'efficacité de la méthode** en obtenant sur un matériau de référence l'efficacité d'extraction définie par la norme (Tableau 2).

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 (MRC). 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 TechLab (Metz)<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> <https://www.techlab.fr/htm/catalogueMRC.htm>

### 2.3.4.1 Taux de recouvrement sur le MRC NIST 1648

Le recouvrement est le rapport de la teneur mesurée sur la teneur certifiée, exprimé en %. 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 NF EN 14902 afin de définir les résultats « acceptables ». Le contrôle de l'efficacité de récupération de la méthode doit être fait au moins tous les 6 mois en utilisant un MRC. 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 (le LCSQA préconise de peser environ **5 mg de particules** avec une balance de résolution d'affichage d'au moins 0,1 mg) soit dans la fourchette indiquée dans le tableau 2.

**Tableau 2 : Fourchette de recouvrement en % pour des tests sur NIST 1648**

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

Alternativement, le contrôle peut être fait de façon plus régulière (e.g. 1 fois par mois) et en totalisant au final et au minimum 10 répliques par an. Le contrôle de l'efficacité du taux de récupération doit être fait dans les mêmes conditions que l'analyse des échantillons.

Si l'exigence vis-à-vis des taux de récupération à atteindre n'est pas satisfaite, il convient de prendre des mesures correctives et de contrôler à nouveau l'efficacité de récupération.

**Le LCSQA recommande aux AASQA de demander les résultats et le détail des modalités obtenus par les laboratoires lors de l'évaluation du rendement d'extraction des métaux** (ex. type de MRC, fréquence d'essais) afin de réaliser un suivi du contrôle qualité des données d'analyse.

### 2.3.4.2 Limites de détection et de quantification méthodologiques (LDm et LQm)

Les LDm et LQm sont calculées à partir de l'analyse d'une série d'au moins dix filtres vierges de laboratoire suivant la formule pour la LDm :

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

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.

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

Selon la norme NF 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 (changement majeur dans le protocole de prélèvement ou d'analyse). Le Tableau 3 résume les limites de détection maximales admissibles exprimées en ng/m<sup>3</sup>.

**Tableau 3 : Valeurs maximales des limites de détection méthodologiques (LDm) acceptables (NF EN 14902)**

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

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

La limite de quantification méthodologique (LQm) représente la plus faible quantité d'analyte quantifiable (cf. NF EN 14902). Elle est calculée selon la formule :

$$LQm = 3 \times LDm$$

Les teneurs en métaux réglementés mesurées dans l'air ambiant en France sont généralement 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 NF EN 14902 § 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 termes de surveillance et de suivi temporel.

Afin d'homogénéiser le traitement des données issues des analyses chimiques pour tous les composés de la Directive 2004/107/CE, la CS « Benzène - HAP – Métaux lourds » a convenu de fixer des LDm et LQm plus strictes que celles définies dans les normes respectives.

Ceci est prévu par la NF EN 14902 (voir § 5.3.1), détaillé dans le Tableau 4 (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 4 – Etendue des limites de détection en concentrations dans l'air**

	Etendue des limites de détection de la méthode (ng/m <sup>3</sup> )	
	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<sup>3</sup> et un volume de solution de 50 ml

Les nouvelles limites de détection et de quantification exigibles auprès des laboratoires sont définies dans le Tableau 5 ci-dessous se substituent au Tableau 3 et sont exprimées pour un prélèvement d'air de 168 m<sup>3</sup> (équivalent à un prélèvement hebdomadaire à 1m<sup>3</sup>/h).

**Tableau 5 – Limites de détection (LDm) et de quantification (LQm) méthodologiques exigées par filtre et calculées pour un volume d'air de 168 m<sup>3</sup>**

	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
<i>LD méthode (ng/m<sup>3</sup>)</i>	0,06	0,05	0,40	0,30
<i>LD méthode (ng/filtre)</i>	10	8	65	50
<i>LQ méthode (ng/m<sup>3</sup>)</i>	0,18	0,15	1,2	0,9
<i>LQ méthode (ng/filtre)</i>	<b>30</b>	<b>25</b>	<b>200</b>	<b>150</b>

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, la CS « Benzène - HAP - Métaux lourds » 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 servent donc à gérer les résultats de blancs de filtres vierges.**

**Le regroupement des filtres lors de l'analyse, n'augmente pas les limites de détection mais permet de réduire les coûts d'analyse.** Ces échantillons composés de prélèvements individuels 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 (2.5).**

Toutefois, le regroupement des filtres ou des extraits de filtres issus de prélèvements bas débit n'est pas conseillé car il ne permet pas d'identifier un éventuel problème sur un prélèvement individuel. Bien que techniquement possible, et afin de garantir une bonne efficacité d'extraction des métaux, le regroupement de ce type d'échantillons ( $\varnothing = 47$  mm) devrait être limité en nombre. Le nombre maximal de 4 échantillons correspond à 1 mois de prélèvement pour des prélèvements hebdomadaires et permet donc d'être conforme à l'exigence de la Directive 2004/107/CE indiquant que les échantillons individuels peuvent être combinés sur une période maximum d'échantillonnage de 1 mois.

Les limites de quantification et de détection (Tableau 5) de la méthode pour les métaux est fonction du débit de l'appareil de prélèvement utilisé, ainsi que du nombre de filtres extraits ensemble (ou du nombre d'extraits regroupés). Il convient donc de préciser ces éléments dans le cahier des charges d'analyse des échantillons communiqué au laboratoire.

### 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 / constructeur et aux pratiques des laboratoires d'analyse.

### 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 (CQ) préparée indépendamment des solutions étalons présentant une concentration médiane de la gamme d'étalonnage.
- Un matériau de référence (5 prises d'essai) au moins tous les six mois.
- Un filtre vierge de terrain associé à chaque campagne (soit plus que le minimum de 1 filtre vierge pour 20 filtres empoussiérés préconisé par la norme NF EN 14902).
- Au minimum un blanc réactif associé à chaque lot d'analyse.
- Un filtre vierge de laboratoire associé à chaque lot d'analyse (soit plus que le minimum de 5% par rapport au nombre de filtres empoussiérés préconisé par la norme NF EN 14902).

Les critères de qualité retenus dans la norme NF EN 14902 sont :

- En ICP-MS, un coefficient de détermination  $R^2$  de la droite d'étalonnage supérieur à 0,999 et une dérive inférieure à 5 % par rapport aux valeurs de la solution de CQ.
- En GFAAS, un coefficient de détermination  $R^2$  de la droite d'étalonnage supérieur à 0,995 et une dérive inférieure à 10 % par rapport à la solution de CQ.

## 2.4 Rendu des résultats

**Les laboratoires d'analyse** doivent donner les résultats des **filtres réels** ainsi que des **blancs des filtres de laboratoire et de terrain** en ng du composé dans l'échantillon **avec l'incertitude associée** (voir section 2.5).

### 2.4.1 La gestion des blancs de filtres en quartz

Les procédures de réalisation des blancs de filtre de laboratoire et de terrain sont indiquées en sections 2.2.2.3 et 2.2.3.4. Les résultats doivent être dans tous les cas inférieurs aux LQm des analytes considérés. Si tel n'est pas le cas, les sources de contamination doivent être examinées et éliminées. La moyenne des filtres vierges de laboratoire doit être soustraite aux mesures dans l'air ambiant qui lui sont associées alors que les filtres vierges de terrain ne servent, quant à eux, qu'à valider l'ensemble de la procédure.

Par contre, la norme NF EN 14902 n'indique pas les niveaux de blancs devant être respectés pour s'assurer de la qualité des résultats selon les bonnes pratiques de laboratoires.

Le LCSQA préconise 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 vierges ne sont pas forcément à analyser (1 par série de prélèvement à minima)

mais seront simplement disponibles 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. Toute dérogation aux règles générales devra à minima être documentés.***

La démarche proposée et **à appliquer par toutes les AASQA** est la suivante :

- **Blancs de laboratoires (filtres vierges de laboratoire) :**

Logiquement, dans le traitement des blancs des filtres, rentre en compte le traitement des blancs des réactifs.

**Pour rappel, le blanc des filtres de laboratoire doit être déterminé avec un seul filtre dans le cas d'une extraction individuelle et avec plusieurs filtres dans le cas d'une extraction groupée (uniquement pour les filtres de 47 mm issus de prélèvements bas et moyen débit).**

- si la moyenne des blancs des filtres de laboratoire est  $\leq$  **LQm à atteindre par le laboratoire (LQm exigible)**, en fonction du débit de prélèvement utilisé par l'AASQA, cette valeur n'est pas soustraite aux mesures de métaux lourds correspondant au même lot commercial de filtres (car, par définition, non quantifiée).

- si la moyenne des blancs de laboratoire est  $>$  **LQ à atteindre par le laboratoire, en fonction du débit de prélèvement utilisé par l'AASQA**, cette valeur est soustraite aux mesures de ML correspondant au même lot commercial de filtre, mais il convient d'identifier et éliminer les sources de contamination.

Les valeurs moyennes des filtres vierges de laboratoire sont fournies aux AASQA lors de la validation des lots de filtres en quartz par le LCSQA-IMT Nord Europe. Accompagnées des limites de détection méthodologique obtenues sur ces filtres, ces valeurs de blancs peuvent donc servir de référence par rapport à celles 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 supérieure à la moyenne des blancs de filtres 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, si besoin, du blanc de filtre de laboratoire) correspondant à la période de prélèvement).

**Si le blanc de terrain est à la fois  $>$  LQm exigée et  $>$  à 33% des valeurs de tous les échantillons (avant soustraction, si besoin, de la moyenne des blancs de filtre de laboratoire), les résultats associés à ce blanc de terrain seront invalidés.**

Dans ce cas, il convient d'identifier puis d'éliminer rapidement les sources de contamination. A noter que sur des sites de type MERA, le second critère est souvent atteint non pas du fait de blancs contaminés mais de teneurs en métaux extrêmement faibles. Dans ce cas, la bonne connaissance du site peut permettre de ne prendre en compte que le premier critère.

## 2.4.2 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.

Le LCSQA préconise donc des valeurs de **LQm exigées** plus faibles tenant compte des blancs généralement obtenus et des teneurs pour des prélèvements sur 24 heures (voir Tableau 6).

**Tableau 6 – Limites de quantification (LQm) méthodologiques exigées pour un prélèvement de 24 m<sup>3</sup> sur filtre en Téflon**

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

## 2.4.3 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/filtre** de l'élément dans l'échantillon **avec l'incertitude associée (voir section 2.5)**.

Comme stipulé dans la norme NF EN 14902, et en dehors des exigences spécifiques du réseau EMEP/Mera, les résultats seront exprimés en **ng/m<sup>3</sup>** avec une précision de **2 décimales**, **après soustraction de la moyenne des blancs de filtres de laboratoire** correspondant au même lot de filtres pour chaque élément visé si quantifiable (> LQm exigée). Dans le cas du Pb, l'expression en **µg/m<sup>3</sup>** est également possible en vue du rapportage Européen vers GEOD'AIR. 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 5)**, il convient :

- de remplacer ces valeurs par la **LQ/2 (la LQ fournie par le laboratoire d'analyse est celle à prendre en compte)**. Cette disposition est en accord avec le **Guide méthodologique pour le calcul des statistiques relatives à la qualité de l'air (Malherbe, LCSQA 2016)**.
- de leur associer un code qualité 'L' (symbole '<' sous Xair) au niveau du poste central (ou autre outil utilisé) en vue de la transmission au niveau national..

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 d'un point de vu réglementaire.

**Les concentrations sont exprimées dans les conditions moyennes de température et de pression pendant la séquence de prélèvement.**

Certains appareillages permettent d'obtenir directement le volume d'air prélevé aux conditions ambiantes. Le volume peut être aussi donné par l'appareil dans des conditions normales (1 atm et 0 °C) avec en même temps, des mesures réelles (ambiantes) de la pression et de la température. En l'absence de ces données, un rapprochement vers la station Météo France de référence la plus proche, est indispensable afin d'obtenir les température et pression ambiantes et opérer la transformation suivante, d'après la loi des gaz parfaits :

$$V_{\text{recalculé}} = \frac{1013.25}{273.15} \times \frac{V_{\text{normal}} \times T_{\text{météo}}}{P_{\text{météo}}}$$

Les exigences en matière de prélèvement et donc de détermination du volume (en m<sup>3</sup>) de prélèvement dans les conditions réelles de pression (en Pa) et de température (en K) du prélèvement sont indiquées dans la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014) qu'il convient de suivre.

## 2.5 Estimation des incertitudes

L'incertitude (exprimée pour un intervalle de confiance de 95 % avec un facteur d'élargissement k=2) doit être calculée pour les mesures de concentrations individuelles, et ne doit pas dépasser 40 % pour l'As, Cd et Ni et 25% pour le Pb au niveau des valeurs cibles et limite (Directive 2004/107/CE). 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).

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)* ».

**L'estimation des incertitudes sur les mesurages des 4 métaux réglementés associés aux PM<sub>10</sub> dans l'air ambiant doit être réalisée selon la méthode décrite dans le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-8 de Mai 2011 (cf. Référentiel Technique National).**

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part, et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

$$\text{Incertainete globale} = f(\text{incertainete liée au prélèvement} + \text{incertainete liée à l'analyse})$$

### 2.5.1 Incertitudes liées au prélèvement

La contribution à l'incertitude de la partie prélèvement de la mesure de métaux est due :

- à l'incertitude liée au volume d'air échantillonné (norme NF EN 12341) ;
- à l'influence, sur la quantité de métaux prélevée sur le filtre, de l'efficacité de piégeage du filtre et des pertes éventuelles lors du transport.

Le volume d'air échantillonné est calculé à partir du débit de prélèvement et de la durée de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination du débit et du temps de prélèvement. Le respect des préconisations rassemblées dans ce guide permet de limiter l'influence sur la mesure des autres paramètres cités précédemment et donc de négliger leurs incertitudes associées.

### 2.5.2 Incertitudes liées à l'analyse

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse de métaux qu'il a déterminé. Cette incertitude peut être évaluée de deux façons différentes. Celles-ci sont également reprises dans le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-8 de Mai 2011.

- La première approche est basée sur l'établissement d'un budget d'incertitude selon la norme NF EN 13005 (GUM)<sup>5</sup> permettant d'établir une liste de toutes les sources d'incertitudes liées à la méthode analytique : étalonnage, extraction, évaporation, purification, analyse chromatographique, etc. Une relation fonctionnelle est ensuite déterminée entre ces grandeurs d'influence et le mesurande, de préférence 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.

- Une autre approche consiste à déterminer les intervalles de confiance de la méthode analytique en participant à des exercices de comparaison inter-laboratoires (CIL) prenant en compte toute la chaîne analytique, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse. **Le LCSQA préconise que l'utilisation des incertitudes issues des CIL est possible à condition que les niveaux de concentrations soient dans la même gamme que ceux mesurés et que les matrices d'essais soient représentatives.**

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 est choisi en fonction du niveau de confiance requis ; dans la plupart des cas il est 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 toute incertitude élargie fournie 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.

---

<sup>5</sup> document remplacé par le guide JCGM 100(2008) "Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections)"

## 2.6 Exercice de comparaisons inter-laboratoires (CIL)

Depuis 2004, le LCSQA organise des exercices de CIL auprès des principaux laboratoires travaillant avec les AASQA. Ces travaux ont montré que **l'application de la norme NF EN 14902 ne garantit pas nécessairement la qualité des données** et qu'une **bonne maîtrise méthodologique et analytique** tout au long du protocole **est indispensable**.

Bien que les objectifs de ces CIL puissent paraître différents pour les AASQA et les laboratoires, ils restent nécessaires et complémentaires.

Pour les AASQA ce type d'exercice facilite **l'inter-comparabilité des données** sur tout le territoire et permet **d'estimer les incertitudes élargies** de la méthode en l'absence de calcul théorique (qu'il convient tout de même de faire).

Pour les laboratoires, ce type d'exercice permet **l'identification des problèmes** liés à l'analyse des métaux à de très faibles concentrations dans une matrice souvent complexe, avec comme **objectif final l'adéquation et l'amélioration des techniques** utilisées par rapport aux supports et à la matrice étudiée.

**La participation des laboratoires effectuant les analyses de métaux pour le compte des AASQA aux CIL organisées par le LCSQA tous les 2-3 ans est rendue obligatoire par l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant (Journal Officiel, Article 16).** Une participation financière des laboratoires aux CIL organisées par le LCSQA peut être demandée.

Un numéro **d'identification confidentiel** est donné à chaque laboratoire au moment de son inscription aux essais afin de **préserver la confidentialité** de l'identité de chaque participant vis à vis des autres participants.

L'ensemble des résultats fait l'objet d'un rapport du LCSQA transmis aux AASQA et aux **laboratoires participants qui se doivent de fournir leur numéro d'identification aux AASQA qui leur en font la demande.**

Ces exercices de comparaisons inter-laboratoires permettent également d'estimer les incertitudes élargies dans le domaine de concentrations sur lequel les essais ont été réalisés. Dans le Tableau 7 sont présentées la moyenne des incertitudes élargies estimées pour les 4 métaux réglementés sur 4 filtres réels impactés de PM<sub>10</sub>, lors des derniers exercices de comparaisons inter-laboratoires avec le domaine de concentration correspondant, calculé sur la base d'un prélèvement bas débit (168 m<sup>3</sup>) sur 7 jours.

**Tableau 7 : Moyenne des incertitudes élargies des laboratoires ayant participé aux CIL entre 2011 et 2020 pour des échantillons collectés en site urbain de fond.**

	Incertitude Elargie (%)				Concentration (ng/m3)				Nombre de Laboratoire
	Cd	As	Ni	Pb	Cd	As	Ni	Pb	
<b>Valeur Directive</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>25</b>					
<b>2011</b>	30	27	27	18	0,31	0,72	1,6	9,8	10
<b>2013</b>	28	31	<u>52</u>	<u>28</u>	0,24	0,43	1,2	6,9	10
<b>2015</b>	30	32	<u>44</u>	<u>26</u>	0,24	0,35	1,4	5,7	10
<b>2017</b>	29	31	<u>50</u>	25	0,31	0,51	0,7	7,1	10
<b>2020</b>	32	25	40	24	0,25	0,41	0,8	5,6	6

De façon générale, les incertitudes élargies moyennes obtenues pour les filtres sont inférieures à 40 % pour As, Cd ou Ni et 25 % pour Pb. Ceci n'est pas tout le temps le cas car leurs concentrations sont faibles, comparables à celles observées en air ambiant sur les sites

français de la surveillance réglementaire des métaux, donc très inférieures aux valeurs cibles et limites. **Il apparaît essentiel que non seulement les laboratoires participent aux CIL métaux organisées régulièrement par le LCSQA mais également que les AASQA s'assurent que les contrôles qualité de mesure analytique et notamment l'évaluation régulière de l'efficacité d'extraction et de la justesse des méthodes analytiques par l'analyse de matériaux de référence certifiées soient réalisées.**

**En cas d'un problème identifié dans le rapport d'une CIL, il convient que les AASQA se rapprochent du laboratoire concerné pour savoir si une action corrective a été mise en œuvre.**

### **3. PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES DEPOTS**

---

Un point de prélèvement de fond rural tous les 100 000 km<sup>2</sup> est préconisé par la directive et recommandé par le protocole de 1998 relatif aux métaux lourds, tel que modifié le 13 décembre 2012 pour la mesure des métaux dans les dépôts atmosphériques. Ces mesures sont réalisées dans le cadre de l'observatoire MERA<sup>6</sup> depuis le 01/01/2014, où six sites de typologie « Rural National » sont instrumentés et répartis uniformément sur tout le territoire français métropolitain. **La détermination des concentrations des métaux dans les dépôts doit être réalisée selon la norme NF EN 15841 : 2010.** Les points clés de cette norme, ainsi que des recommandations et éclaircissements sont donnés ci-après. Ils sont également repris et complétés dans le protocole de l'observatoire MERA (Procédure MERA-ML-06).

#### **3.1 Norme NF EN 15841**

La norme NF EN 15841 « Qualité de l'air — Air ambiant — Détermination de plomb, de nickel, d'arsenic et de cadmium dans les dépôts atmosphériques », version en vigueur, spécifie une méthode de détermination des dépôts d'arsenic (As), de cadmium (Cd), de nickel (Ni) et de plomb (Pb) telle que demandée par la réglementation européenne. Elle spécifie les exigences de performances que doivent respecter cette méthode pour satisfaire aux objectifs de qualité des données indiqués dans la Directive 2004/107/CE. 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 site de l'observatoire MERA, à Peyrusse-Vieille géré par Atmo Occitanie). Les méthodes d'échantillonnage de dépôts atmosphériques d'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 spécifiés (en partie basés sur la norme NF EN 14902).

La méthode s'applique aux mesures de dépôt dans :

- les zones rurales et reculées,
- les zones industrielles,
- les zones urbaines.

Elle est validée pour les plages de dépôt indiquées au Tableau 8.

---

<sup>6</sup> Mesure et Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance

**Tableau 8 : Plages de mesure de la méthode, en  $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{jour})$**

<b>Polluant</b>	<b>Limite Inférieure</b>	<b>Limite Supérieure</b>
Pb	0,1	65
Cd	0,01	1
As	0,05	2
Ni	0,05	25

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.

L'incertitude de mesure doit être inférieure à 70% (imposée par la Directive 2004/107/CE).

### **3.2 Dépôt atmosphérique total**

La norme NF EN 15841 ainsi que la directive concernent la détermination de l'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 Sites de prélèvement**

Le choix des sites de prélèvement doit être réalisé en conformité avec les recommandations de la Directive 2004/107/CE et en cohérence avec les recommandations de l'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) et de l'WMO/VAG (World Meteorological Organization / Global Atmosphere Watch).

Le site doit être représentatif d'une zone étendue, déterminée par les caractéristiques du site (urbain, industriel ou rural) et la variabilité de la qualité de l'air et des précipitations.

Six sites sont donc instrumentés en France et 5 AASQA sont concernées par ce dispositif (Lig'Air, ATMO Grand Est, Atmo Auvergne - Rhône-Alpes, Atmo Occitanie, Air Breizh). Historiquement, deux de ces sites faisaient partie intégrante de l'observatoire MERA. Depuis 2014, l'ensemble des sites ruraux nationaux « réglementaires » font partie de l'observatoire MERA (12 sites au total en 2021) coordonné par le LCSQA/IMT Nord Europe<sup>7</sup>.

Les CS « Observatoires Nationaux » et « Métrologie - Assurance qualité/contrôle qualité (QA/QC) » sont dédiées aux échanges en lien avec cette thématique, au maintien d'une veille et à la préparation des évolutions éventuelles concernant la surveillance réglementaire sur ces sites de prélèvements.

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 (Conception, implantation et suivi des stations françaises de surveillance de la qualité de l'air, guide LCSQA 2017) :

<sup>7</sup> cf. document LCSQA « Surveillance des polluants réglementés faisant l'objet d'une stratégie nationale - Liste des AASQA concernées et localisation des points de prélèvement (2018) » téléchargeable sur le site du LCSQA

- 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 Prélèvements

#### 3.4.1 Appareil de prélèvement

Pour des sites ruraux ou urbains peu pollués, la 4<sup>ème</sup> directive fille requiert préférentiellement des collecteurs de dépôts totaux, mais des collecteurs de dépôts humides (type Eigenbrodt, ouvert uniquement pendant la pluie) peuvent être utilisés si la différence entre les 2 méthodes est de moins de 10 %, de sorte que le dépôt sur l'entonnoir de la jauge sera considéré négligeable. Lors de la validation des essais sur le terrain pour le développement de la norme NF 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. : 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 particulaire 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 (**typiquement 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.

**Le LCSQA indique qu'on peut raisonnablement choisir 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.** Un raccord à visser avec un joint recouvert de Téflon PTFE permet de faire le lien entre l'entonnoir et le flacon de collecte **d'un volume compris entre 2 et 5 L voire 10 L en fonction des précipitations saisonnières et du diamètre de l'entonnoir choisi (environ 60 mm/mois en moyenne en France métropolitaine).**

Il convient de ne pas effectuer de correction des erreurs d'échantillonnage (débordement, évaporation ou perte dans le collecteur).

**Il est par contre recommandé de réaliser une mesure parallèle des précipitations avec un pluviomètre normalisé** pour identifier toute divergence, voire corriger le volume d'échantillonnage (parfois importante en cas de neige). Cette divergence 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 (Guide méthodologique de validation des données de mesures à analyse différée, LCSQA 2020).

### 3.4.2 Placement du collecteur

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 (Figures 1 et 2). 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 d'intégrer l'échantillon.



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



**Figure 2 : Exemple de collecteurs (à Peyrusse-Vieille, France – Photo Atmo Occitanie) de dépôt humide - Eigenbrodt et de dépôt total – 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 les parois. 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 %  $\text{HNO}_3$ ), collecté dans une bouteille séparée et envoyé au laboratoire pour analyse.

En outre, il convient de réaliser des essais de filtration pour évaluer l'importance des métaux non dissous dans les échantillons de précipitation obtenus par dépôts humides. De même, certains échantillons de dépôts totaux peuvent contenir une fraction importante de matériaux 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 NF EN 14902. On peut également évaporer la totalité de l'échantillon, effectuer une digestion acide puis l'analyser conformément à la méthode Bergerhoff.

#### 3.5.1 Mise en place du prélèvement

##### 3.5.1.1 Durée et fréquence du prélèvement

La durée d'échantillonnage peut s'étendre de 1 à 4 semaines et ne doit pas excéder 1 mois. Elle devra être adaptée selon le cumul de précipitations.

##### 3.5.1.2 Récupération, transport des échantillons collectés

Un rinçage à l'acide nitrique 1% en volume, avec une quantité d'eau connue (par exemple 200 mL), est à réaliser (si la nécessité est démontrée, voir 3.5) pour entraîner les particules métalliques sèches déposées sur l'entonnoir et les accumuler dans la jauge. 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 sachets en plastique.

#### 3.5.2 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 latex ou nitrile 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 un endroit propre et sans poussières et dans des sacs en plastique pour éviter la contamination (éviter la proximité des surfaces métalliques).

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).

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.

### 3.5.3 Stockage des échantillons de dépôts totaux et de dépôts humides

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

### 3.5.4 Acidification

Les précipitations doivent être conservées dans HNO<sub>3</sub> 1% qui est ajouté après l'échantillonnage, au laboratoire. L'acidification (1 mL d'HNO<sub>3</sub> concentré Suprapur® 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. **Un délai de 3 mois maximum après échantillonnage est conseillé pour effectuer les analyses.**

### 3.5.5 Blancs de terrain

Des blancs dits « de terrain » doivent être prélevés régulièrement. **Le LCSQA préconise de faire 4 blancs de terrain régulièrement répartis sur l'année, un à chaque saison de préférence (blancs de terrain saisonniers).** La norme n'indique pas de nombre minimal de blancs de terrain mais le LCSQA préconise qu'il soit au moins égal à 20 % du nombre d'échantillons de dépôts collectés. Ces blancs de terrain permettent d'évaluer les contaminations possibles sur l'ensemble de la procédure de prélèvement et d'évaluer l'ensemble du mode opératoire mais pas 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.

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 le dépôt (rinçage des surfaces de l'entonnoir et des parois de la bouteille de collecte), 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 après stockage sur place sur la même durée que l'échantillon et traité dans les mêmes conditions que l'échantillon de dépôt. Ce « blanc de terrain » sera ensuite analysé suivant la même procédure que les

échantillons y compris la durée de stockage moyenne que subissent les échantillons. Cette procédure permet d'évaluer toute contamination en métaux au cours de la procédure d'échantillonnage, transvasement, transport, stockage et analyse des échantillons.

### **3.5.6 Blancs de laboratoire**

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

### **3.5.7 Limite de détection et de quantification**

Dans la mesure où la Directive 2004/107/CE n'indique pas de valeur cible ou de seuil d'évaluation des métaux dans les dépôts, il est difficile de définir des limites de quantification.

La norme NF EN 15841 indique que 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 :

$$LD = t \times \text{Ecart-type} (t_{95\%}, \text{coefficients de Student pour } p = 0,95).$$

**Des gammes de valeurs de limite de détection obtenues lors des essais dans les précipitations et les dépôts sont reportées au paragraphe 10.2 de la norme NF EN 15841.**

## **3.6 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 nitrique est ensuite minéralisé au four micro-onde en milieu  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  selon les recommandations de la norme NF EN 14902.

## **3.7 Analyse**

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

## **3.8 Contrôle qualité**

Les laboratoires doivent suivre les recommandations de la norme NF 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 (3.5.7). Les blancs de laboratoire (3.5.6) 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 (3.5.7). 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 invalidés.

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 comparaison inter-laboratoire et des essais sur le terrain.

### 3.9 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  $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{jour})$  avec leurs incertitudes associées**. 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 ou du pluviomètre, la surface du collecteur (entonnoir) et la durée de collecte, en jours. Si l'étape de rinçage de l'entonnoir est nécessaire et que l'analyse est distincte de l'échantillon en bouteille, il faut également ajouter la mesure du dépôt sur l'entonnoir au dépôt dans la bouteille qui lui est associé.

### 3.10 Estimation des incertitudes

**Une incertitude inférieure à  $\pm 70\%$  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 NF EN 15841 sont estimées au moyen de mesures indépendantes parallèles de préleveurs identiques ou comparables (Tableau 9), suivant ainsi la recommandation de la NF EN ISO 20988. La méthode de référence pour les dépôts atmosphériques (NF EN 15841) présente des performances qui 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 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<sup>ème</sup> 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 %, calculée à partir d'essais inter-laboratoires et au moyen du MRC comme indiqué dans la NF EN 14902. Selon la norme, l'incertitude type doit être calculée au moyen des indications de l'EN ISO 20988. **Il est convenu que 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) est acceptée.**

- Un élément d'incertitude supplémentaire de 20 % doit être ajouté pour tenir compte d'un éventuel biais systématique, déterminé lors des essais de validation 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.

L'annexe C de la norme NF EN 15841 fournit la liste de toutes les contributions à l'incertitude. Rappelons que, 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 toute incertitude élargie fournie 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.

**Tableau 9 : Incertitudes étendues estimées par comparaison entre différentes méthodes**

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

\* Incertitude relative entre plusieurs échantillonneurs Bergerhoff.

### 3.11 Couverture temporelle

En respect des recommandations des Directives 2004/107/CE et 2015/1480/CE, le Guide méthodologique pour le calcul des statistiques relatives à la QA- 2016 préconise de respecter une **couverture des données annuelle** minimale de 30%.

Cette couverture des données annuelle minimale de 30% doit être respectée également sur chaque semestre.

## 4. MODELISATION

Dans les zones et agglomérations dans lesquelles les concentrations en métaux sont inférieures au seuil d'évaluation inférieur (SEI), l'évaluation des niveaux de concentrations peut se limiter à l'emploi de techniques de modélisation ou d'estimation objective. Aucune spécification quant aux techniques de référence existantes n'est donnée par la Directive 2004/107/CE.

Selon l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant, la modélisation se définit comme une technique de représentation algorithmique des phénomènes de nature physique, chimique ou biologique, qui permet d'obtenir une information continue sur les niveaux de concentrations ou de dépôts atmosphériques selon des objectifs de qualité des données définis à l'annexe 5, sur une zone et une période donnée. Cette technique permet de cartographier les concentrations et les dépôts de polluants et de réaliser des prévisions sur la qualité de l'air à court terme (prévision) et à moyen terme (scénarisation).

La distinction entre modélisation et estimation objective peut être faite car les techniques d'estimation objective sont des méthodes mathématiques permettant de calculer des concentrations en un point donné à partir des valeurs mesurées en d'autres points et temps.

#### **4.1 Méthodes de modélisation**

Les méthodes de modélisation déterministe rentrent dans cette catégorie. Néanmoins, très peu d'études existent concernant leur application pour l'évaluation des métaux à l'échelle locale. Généralement, les modèles appliqués dans ce contexte sont ceux utilisés pour la simulation de la dispersion d'autres composés chimiques gazeux ou particulaires. Seules des transformations chimiques simples sont prises en compte. On peut par exemple citer le modèle de chimie transport EMEP (EMEP Status report, 2017) qui s'intéresse à la dispersion atmosphérique des polluants métalliques et à leur déposition au niveau régional (Cd, Pb, Hg). Il est basé sur les inventaires d'émissions géolocalisés issus du Centre on Emission Inventories and Projections (CEIP) qui répertorie pour chaque pays les émissions en fonction des secteurs d'activités.

#### **4.2 Techniques d'estimation objective**

Les méthodes basées sur l'interpolation linéaire de mesures ou sur une analyse paramétrique qui s'appuie sur le recoupement de résultats entre situations bien documentées pourraient servir pour faire ce type d'évaluation. Une étude concernant l'estimation objective appliquée au cas du SO<sub>2</sub> et CO a été réalisée par le LCSQA (Letinois, 2015).

Les méthodes d'estimation objective sont généralement réservées à une évaluation de première approche d'une situation. Elles reposent sur des principes simples et nécessitent généralement de disposer de mesures de références, afin de les construire (méthodes d'interpolation, méthodes basées sur des relations empiriques) et de les valider. Des données auxiliaires sont parfois utilisées afin d'améliorer la fiabilité de ces méthodes (données d'émission par exemple). L'usage de ces méthodes à des fins réglementaires peut être envisagé pour une première évaluation, moyennant une prise de conscience des limites évidentes de l'approche : dépendance par rapport aux mesures disponibles, pas de prise en compte des caractéristiques physico-chimiques des composés, difficulté de généraliser l'application de ces méthodes à des sites autres que ceux sur lesquels elles ont été calibrées. Un bilan des méthodes d'estimation objective pour le benzène et les métaux utilisées par les différentes AASQA a été réalisé. Ce bilan a permis de montrer que les méthodes d'estimation objective utilisées ou définies par les AASQA sont essentiellement basées sur de la mesure. Elle peut en plus être complétée par de la modélisation ou se référer à un inventaire/cadastre d'émissions pour choisir les points les plus pertinents de mesure et extrapoler de façon spatio-temporelle sur les zones où les émissions sont a priori plus faibles.

#### **4.3 Estimation des incertitudes**

L'incertitude pour la modélisation est définie dans les directives 2015/1480/CE et 2008/50/CE comme étant l'écart maximal des niveaux de concentration mesurés et calculés,

sur une année complète, sans tenir compte de la chronologie des événements. Il est de 60% pour As, Cd et Ni et de 50% pour Pb.

En ce qui concerne les techniques d'estimation objective, l'incertitude définie similairement à celle pour la modélisation dans la directive 2008/50/CE ne doit pas dépasser 100 % pour le Pb. La nature même de ces méthodes ne permet pas d'assurer une telle performance.

A ce jour, les éléments permettant de quantifier l'incertitude des modèles, quels qu'ils soient et lorsqu'ils sont appliqués à la simulation de la chimie et du transport des métaux, ne sont pas disponibles. L'une des plus grosses sources d'incertitude provient certainement de la connaissance des émissions.

## 5. CAHIER DES CHARGES POUR LES ANALYSES DE METAUX

---

Un exemple de questionnaire pour le choix d'un laboratoire pour l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub> à adresser aux laboratoires prestataires d'analyse est présenté en Annexe 2. Cette première approche pour la sélection d'un laboratoire doit permettre de rédiger un cahier des charges précis en vue de l'analyse des éléments d'intérêt.

**Le cahier des charges doit comporter au minimum les éléments suivants :**

- Le type de matrice ;
- Le type de support ;
- L'indication sur le volume prélevé (bas débit, haut débit) ;
- Les éléments métalliques à quantifier ;
- La LQ minimale à atteindre pour chaque élément ;
- La gamme de concentration attendue ;
- Le nombre d'échantillons ;
- L'incertitude analytique maximale admissible pour chaque élément ;
- Les conditions et la durée maximale de stockage des échantillons ;
- Les délais maximums admissibles pour l'analyse et le rendu des résultats ;
- Dans le cas d'une minéralisation ou analyse groupée, le nombre de filtres (uniquement valable pour les prélèvements bas débit) ou extraits à regrouper (uniquement valable pour les filtres) en indiquant lesquels précisément ;
- Il convient de **préciser le référentiel pour la réalisation des analyses (norme NF EN 14902, norme NF EN 15841 et le présent guide méthodologique).**

**D'autres éléments doivent être demandés au laboratoire pour compléter les résultats de concentrations des échantillons** envoyés, notamment :

- L'incertitude de mesure relative à chaque échantillon et élément (préciser k) ;
- La méthode d'estimation des incertitudes de mesure ;
- Les résultats des taux de recouvrement obtenus sur des matériaux de référence certifiés (indiquer le type de MRC) qui correspondent aux échantillons envoyés ;
- La méthode de minéralisation et d'analyse utilisées ;
- Le type d'étalonnage ;
- Les résultats obtenus lors des dernières CIL métaux.

## 6. REFERENCES

---

Directive 2004/107/CE du 15/12/2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant

Directive n°2008/50/CE du 21/05/08 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe

Directive 2015/1480 du 28/08/2015 modifiant plusieurs annexes des directives du Parlement européen et du Conseil 2004/107/CE et 2008/50/CE établissant les règles concernant les méthodes de référence, la validation des données et l'emplacement des points de prélèvement pour l'évaluation de la qualité de l'air ambiant.

EMEP status report, Assessment of heavy metal transboundary pollution on regional and national scales, transition to the new EMEP grid, MSC-E and CCC, 2/2017.

Fascicule de Documentation AFNOR FD X43-070-8 : mai 2011 - Qualité de l'air - Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 8 : estimation des incertitudes sur les mesurages de plomb, cadmium, arsenic et nickel réalisés sur site dans la fraction PM10.

Guide méthodologique validation des données de mesures à analyse différée, LCSQA 2020.

Guide Conception, implantation et suivi des stations françaises de surveillance de la qualité de l'air, guide LCSQA 2017):

[https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/lcsqa2016-guide\\_stations\\_surveillance\\_ga.pdf](https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/lcsqa2016-guide_stations_surveillance_ga.pdf)

Norme AFNOR NF X43-014 : Nov. 2017 Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination des retombées atmosphériques totales - Echantillonnage - Préparation des échantillons avant analyses.

Rapport CEN CR 14377 : 2002E – Approche de l'estimation d'incertitude pour les méthodes de référence pour la mesure de l'air ambiant

Letinois, L., 2015. Méthodes d'estimation objective de la qualité de l'air. LCSQA-INERIS.

Macé, T., Lalere, B., Labarraque, G., Ravantos, C., Leoz-Garziandia, E., Alleman, L. and Mathé, F., 2010. Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA - Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM<sub>10</sub> (3/5) (French language). LCSQA / INERIS / LNE / EMD : [http://www.lcsqa.org/system/files/guides\\_incertitude\\_partie3\\_lne\\_nov2010\\_v2.pdf](http://www.lcsqa.org/system/files/guides_incertitude_partie3_lne_nov2010_v2.pdf).

Malherbe, L., 2016. Guide méthodologique Calcul des statistiques relatives à la qualité de l'air. LCSQA-INERIS.

Norme NF ISO/IEC GUIDE 98-3 Juillet 2014 : Incertitude de mesure - Partie 3 : guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM : 1995) - Incertitude de mesure - Partie 3 : guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM : 1995).

Norme NF EN ISO 20988 : Août 2007 - Qualité de l'air - Lignes directrices pour estimer l'incertitude de mesure.

Norme NF EN 14902 : 2005 – Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP10 de matière particulaire en suspension

Norme NF EN 15841 : 2010 – Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour la détermination des dépôts d'arsenic, de cadmium, de nickel et de plomb

Norme NF EN 12341 : 2014 - Air ambiant - Méthode normalisée de mesurage gravimétrique pour la détermination de la concentration massique MP10 ou MP2,5 de matière particulaire en suspension

## 7. LISTE DES ANNEXES

---

<b>Annexe 1</b>	<b>Questionnaire pour le choix d'un laboratoire en vue de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub></b>
-----------------	--

**ANNEXE 1 :**

**Questionnaire pour le choix d'un laboratoire**

**en vue de l'analyse de As, Cd, Ni et Pb**

**dans les PM<sub>10</sub>**

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

Selon l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant, 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.

### ❶ Identification

Nom du laboratoire : .....

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

.....  
.....  
.....

### ❷ 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 ?

.....  
.....

### ③ 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'hydrure...)?

☞ As ? .....

☞ Cd ? .....

☞ Ni ? .....

☞ Pb ? .....

### ④ Performances

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

.....

➤ Pouvez-vous alors 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)? .....

.....

➤ Pouvez-vous alors indiquer vos résultats sur ces filtres et le nombre de filtres analysés?

.....

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

<sup>1</sup> 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))

<sup>2</sup> 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
<b>LD (ng/filtre)</b>				
<b>LQ (ng/filtre)</b>				

➤ Avez-vous déjà participé à un exercice de comparaison inter laboratoire du LCSQA ou à une autre CIL, nationale ou européenne ? Si oui, le(s)quel(s) ?.....

.....  
.....

## 5 Estimation des Incertitudes

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

.....  
.....  
.....

➤ Complétez le tableau suivant :

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>Incertitude élargie (%)</b>				