

**COMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN
COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES
COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES**

**umwelt und qualität des lebens
environment and quality of life
environnement et qualite de la vie**

**VERGLEICHSPROGRAMM FÜR DIE MESSUNG VON ATMOSPHERISCHEM BLEI
IN DEN MITGLIEDSSTAATEN DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN**

**INTERCOMPARISON PROGRAMME ON ATMOSPHERIC LEAD MEASUREMENTS
IN MEMBER STATES OF THE EUROPEAN COMMUNITY**

**PROGRAMME D'INTERCOMPARISON DES MESURES DU PLOMB ATMOSPHERIQUE
DANS LES ETATS MEMBRES DE LA COMMUNAUTE EUROPEENNE**



HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden. Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen: keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt; keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

LEGAL NOTICE

This document was prepared under the sponsorship of the Commission of the European Communities.

Neither the Commission of the European Communities, its contractors nor any person acting on their behalf:

make any warranty or representation, express or implied, with respect to the accuracy, completeness, or usefulness of the information contained in this document, or that the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this document may not infringe privately owned rights; or assume any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this document.

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission des Communautés européennes.

Il est précisé que la Commission des Communautés européennes, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom:

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privés; n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Dieser Bericht wird in den auf der dritten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen verkauft.

This report is on sale at the addresses given on page 3 of cover.

Ce rapport est en vente aux adresses figurant à la page 3 de la couverture.

**COMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN
COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES
COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES**

**Generaldirektion "Soziale Angelegenheiten"—Direktion "Gesundheitsschutz"
Directorate General for "Social Affairs"—"Health Protection Directorate"
Direction Generale "Affaires Sociales"—Direction "Protection Sanitaire"**

**VERGLEICHSPROGRAMM FÜR DIE MESSUNG VON ATMOSPHERISCHEM BLEI
IN DEN MITGLIEDSSTAATEN DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN**

**INTERCOMPARISON PROGRAMME ON ATMOSPHERIC LEAD MEASUREMENTS
IN MEMBER STATES OF THE EUROPEAN COMMUNITY**

**PROGRAMME D'INTERCOMPARISON DES MESURES DU PLOMB ATMOSPHERIQUE
DANS LES ETATS MEMBRES DE LA COMMUNAUTE EUROPEENNE**

F. Arzac*, A. Berlin, C. Boudène*, J. Godin*, E. Lahmann***,
M. Langevin****, H. Muntau*****, B. Seifert***, J. Smeets****

- * INSERM, Université Paris-sud
- ** Commission des Communautés européennes, Direction "Protection Sanitaire", Luxembourg
- *** Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes Berlin
- **** Luxembourg
- ***** Centre Commun de Recherche, Ispra

Veröffentlicht von der Generaldirektion
"Wissenschaftliche und Technische Information und Informationsmanagement"

Published by the Directorate General
"Scientific and Technical Information and Information Management"

Publié par la Direction Générale
"Information Scientifique et Technique et Gestion de l'Information"

KURZFASSUNG

Dieser Bericht enthält die Ergebnisse des Vergleichsprogramms der Probenahme- und Analysenverfahren für Blei in der Atmosphäre, das im allgemeinen Rahmen des Umweltschutz-Aktionsprogramms der Europäischen Gemeinschaften durchgeführt worden ist, um die in den Mitgliedstaaten angewandten Messverfahren zu vereinheitlichen und damit eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen.

ABSTRACT

The present report contains the results of an intercomparison programme on methods of sampling and analysis of atmospheric lead, undertaken within the framework of the European Community's Action Programme on materials in the environment in order to harmonise the measurement techniques used in the Member States and also to allow better comparability of results.

RESUME

Le présent rapport contient les résultats du programme d'intercomparaison des méthodes d'échantillonnage et d'analyse du plomb atmosphérique entrepris dans le cadre général du programme d'action des Communautés européennes en matière d'environnement afin d'harmoniser les techniques de mesure utilisées dans les Etats membres et de permettre ainsi une meilleure comparabilité des résultats.

Copyright CECA, CEE, CEEA, Luxembourg 1976

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
Vorwort	5
Einleitung	7
Analysen durch die Referenzlabors	12
Feld Messungen	14
Schlussfolgerungen	22
Bibliographie	55
Tabelle1 - 20	56
Graphique1 - 28	76
Diagramm1 - 10	104

TABLE OF CONTENTS

	<u>Page</u>
Preface	5
Introduction	24
Analyses by the reference laboratories	29
In situ measurements	31
Conclusions	37
Bibliography	55
Tables1 - 20	56
Graphs1 - 28	76
Diagrams1 - 10	104

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
Préface	5
Introduction	39
Analyses par les laboratoires de référence	44
Mesures in situ	46
Conclusions	53
Bibliographie	55
Tableaux1 - 20	56
Graphiques1 - 28	76
Diagrammes1 - 10	104

PREFACE

Le présent rapport contient les résultats du programme d'intercomparaison des méthodes d'échantillonnage et d'analyse du plomb atmosphérique entrepris dans le cadre général du programme d'action des Communautés européennes en matière d'environnement afin d'harmoniser les techniques de mesures utilisées dans les Etats membres et de permettre ainsi une meilleure comparabilité des résultats.

Je tiens à remercier les laboratoires des Etats membres et tout particulièrement les laboratoires des Professeurs Boudène et Lahmann, qui par leurs efforts ont permis de réaliser ce programme et de mettre en évidence les étapes dans le processus d'échantillonnage et d'analyse nécessitant une attention particulière. Les recommandations contenues dans ce rapport permettront aux laboratoires des Etats membres effectuant des mesures systématiques de plomb atmosphérique d'obtenir des données pouvant être comparées.

P. RECHT

I. EINLEITUNG

Das Problem des aus den Abgasen von Kraftfahrzeugen stammenden Bleigehalts der Luft hat vor allem wegen der Auswirkungen auf die Gesundheit die besondere Aufmerksamkeit der Kommission sowohl im Allgemeinen Rahmen des Aktionsprogramms der Europäischen Gemeinschaften auf dem Gebiet des Umweltschutzes als auch im besonderen Rahmen der Massnahmen zur Verringerung der Luftverunreinigung durch Kraftfahrzeuge auf sich gezogen.

Bei der Erfassung der Daten für die Erstellung des Gemeinschaftsberichtes über die Bleikonzentrationen in der Luft in der Europäischen Gemeinschaft (Jahresbericht April 1971 - März 1972) (Dok. EUR 4982) (1) erwies es sich als wünschenswert, gleichzeitig auch ein Programm für den Vergleich der Probenahme und Analyseverfahren zur Bestimmung des Bleigehalts in der Luft durchzuführen, um eine beschleunigte Harmonisierung in den Mitgliedstaaten herbeizuführen.

Das Vergleichsprogramm wurde in drei Stufen durchgeführt:

- Weiterentwicklung der Analyseverfahren durch die Referenzlabors, Auswahl und Vorerprobung der für den Vergleich vorgesehenen Probenahmegeräte, Festlegung der Probenahmestellen, der Probenahmedauer sowie der Anzahl der Probenahmen;
- Eigentliches Vergleichsprogramm, das in sieben Regionen der Gemeinschaft mit den beiden Referenzprobenahmegeräten sowie dem ortsüblich verwendeten Gerät durchgeführt wurde;
- Auswertung der Ergebnisse und ergänzende Versuche zur eventuellen Begründung bestimmter Abweichungen.

Vorversuche bewiesen die Wichtigkeit von Vergleichsmessungen einerseits sowohl über kurze Zeiträume (bis zu vier Stunden) als auch über Zeiträume von mehr als 24 Stunden und andererseits in Wohngebieten sowie an Stellen, die durch den Automobilverkehr beeinflusst werden.

In Anbetracht der gewöhnlich in der Gemeinschaft angewandten Verfahren zur Entnahme von Proben atmosphärischen Staubs für die Untersuchung des Bleigehalts wurde es als vorteilhaft erachtet, zwei Referenzverfahren anzuwenden:

- Beim ersten Verfahren wird ein "High Volume Sampler" (HVS = Luftprobenahmegerät für grössere Volumina) von hohem Luftdurchsatz mit grossdimensionierten Glasfaserfiltern verwendet;
- Beim zweiten Verfahren wird ein "Low Volume Sampler" (LVS = Luftprobenahmegerät für kleinere Volumina) von geringem Luftdurchsatz mit Millipore Filtern verwendet.

Es wurden zwei Laboratorien für dieses Programm benannt die gleichzeitig als Referenzlaboratorien: das Institut WABOLU, Berlin (Prof. Lahmann), das mit der Durchführung des HVS-Verfahrens und mit der Untersuchung von Glasfaserfiltern beauftragt wurde, sowie die Forschungseinheit für Luftverschmutzung der Universität Paris-Süd (Prof. Boudène) für die Durchführung des LVS-Verfahrens und die Untersuchung der Millipore-Filter.

Wie bereits festgestellt wurde dieses Vergleichsprogramm mit der Absicht durchgeführt, bei den Probenahme- und Analyseverfahren diejenigen Punkte herauszuarbeiten, die harmonisiert werden müssen, um die in den verschiedenen Städten der Gemeinschaft erzielten Messergebnisse sowohl unter dem Gesichtspunkt des Probenahmeortes (Dok. EUR 4982) als auch unter dem Gesichtspunkt des Probenahme- und Analyseverfahrens besser vergleichen zu können.

Sämtliche mit diesem Programm erzielten Ergebnisse werden nachstehend beschrieben. Da das Ziel dieses Programms ausschliesslich darin bestand, die Probenahme- und Analysemethoden zu prüfen und nicht etwa die Leistung der einzelnen Labors oder die jeweiligen Verschmutzungspiegel durch Blei in der Luft zu beurteilen, werden die Namen der Städte, für die die einzelnen Ergebnisse gesammelt wurden, nicht ausdrücklich aufgeführt.

II. 1. Liste der am Programm teilnehmenden Laboratorien

- Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin (E. Lahmann) (Referenzlabor.)
- Unité de Recherche sur la Pollution Atmosphérique INSERM U.122 - Laboratoire de Toxicologie - Université Paris-Sud, Chatenay-Malabry (C. Boudène) (Referenzlabor.)
- Instituut voor Milieuhygiene en Gezondheidstechniek, TNO/Delft (R.F. Guicherit)
- Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie, Brüssel (G. Verduijn)
- Istituto Superiore di Sanità, Roma (S. Cerquiglioni)
- Joint Research Centre, Ispra (H. Muntau)
- Laboratoire de la Préfecture de police, Paris (L. Truffert)
- Universitätsinstitut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt (D. Jost)
- Warren Springs Laboratory, Stevenage (H.N.M. Stewart)

2. Kurze Beschreibung der von den beiden Referenzlabors angewandten Verfahren

2.1. HVS-Versuche

Für die Probenahme und die Auswertung der HVS-Versuche wurde das vorher beschriebene (1) Verfahren angewandt, das im folgenden kurz dargestellt wird:

A. Probenahmen

Die Probenahmen wurden mit einem "High Volume Sampler" (Staplex, New York), der mit einem rechteckigen 20 x 25 cm Glasfaserfilter (Schleicher & Schüll Nr. 9) ausgerüstet ist und eine Nutzfläche von etwa 400 cm² besitzt, durchgeführt. Das Gerät wurde durch Einbau eines Durchflussmessers (Quantometer Elster und Co., Mainz) so geändert, dass die Volumina schneller und genauer gemessen werden können (1). Die Ansauggeschwindigkeit beträgt 80 bis 100 m³/h.

B. Analyse

Zum Lösen des Bleis wird 1/10 des Filters mit 33 %iger Salpetersäure behandelt und 20 bis 30 Minuten lang auf dem Sandbad auf 200° erhitzt. Man erhält einen homogenen Filterschlamm, der über eine Filterritze (Porosität 4) filtriert und mit 10 bis 15 ml konzentrierter Salpetersäure gewaschen wird. Anschliessend werden die filtrierten Lösungen gemeinsam bis zur Trockenheit eingedampft. Der Rückstand wird mit 50 ml 1 %iger Salpetersäure aufgenommen. Diese Lösung wird durch Atomabsorptionsspektrophotometrie mit einer C_2H_2 /Luft-Flamme bei 283,3 nm analysiert.

Eichlösungen werden mit Bleinitrat in 1 %iger Salpetersäure hergestellt.

2.2. LVS-Versuche

Für die Probenahme und Analyse bei den LVS-Versuchen wurde das früher anlässlich des Symposiums von Amsterdam beschriebene Verfahren angewandt (2)

A. Probenahmen

Die Probenahme erfolgt unter Verwendung an Millipore-Filtern (Durchmesser 47 mm, Porosität 0,45 μ m) während der vorgesehenen Zeit. Der Filter wird in einen Träger eingesetzt, der Filterträger wird mit der übrigen Apparatur (Pumpe und Zähler) über einen Kunststoffschlauch verbunden; die verwendete Pumpe hat einen Durchsatz von 0,08 m³/h.

B. Analyse

Die Millipore-Filter werden oxidativ in Salpetersäure in Anwesenheit einer geringen Menge Perchlorsäure gelöst und anschliessend in ein Bad gebracht.

Nach vollständiger Verdampfung wird mit einer bekannten Menge 1 %iger Salpetersäure unter Abkühlung versetzt. Der Bleigehalt dieser Lösung wird mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorptionsspektrophotometrie (Graphitrohr) bei 283,3 nm bestimmt.

3. Kurze Beschreibung der während der Feldmessungen angewandten Verfahren

An jeder Messstelle wurde gleichzeitig mit dem LVS-Gerät, dem Messinstrument des örtlichen Labors und dem HVS-Gerät gearbeitet. Die drei Messinstrumente standen in einer Reihe und zwar das Messinstrument des örtlichen Labors zwischen dem LVS- und dem HVS-Gerät. Der Zwischerraum zwischen den Geräten betrug 0,5 bis 1 m.

Die Filter wurden senkrecht zum Boden und parallel zueinander angeordnet. Die Probenahmezeiten betragen für Zonen mit hoher Luftverschmutzung und Strassen mit hohem Verkehrsaufkommen etwa 4 Stunden und für Wohngebiete etwa 24 Stunden. Die Luftdurchsätze lagen zwischen 0,08 und 100 m³/h (siehe Tabelle 1, Kenndaten der Proben).

Es wurden folgende Filter verwendet: millipore-Cellulosefilter (Ø 47 mm, Porosität 0,45 µm - in einem Fall betrug die Porosität 0,08 µm) oder Glasfaserfilter (Schleicher & Schüll Nr. 9) oder Cellulosefilter Whatman Nr. 1.

Die Proben wurden vor allem auf zwei Arten behandelt:

- Kaltextraktion mit verdünnter Salpetersäure,
- Nassmineralisierung mit konzentrierter Salpetersäure

Für die Analyse des Filter wurden folgende Verfahren angewandt:

- Atomabsorptionsspektroskopie (4 Labors)
- Atomabsorptionsspektroskopie (3 Labors)
- Röntgenfluoreszenzanalyse (1 Labor)
- Spektralphotometrie (1 Labor)

III. ANALYSEN DURCH DIE REFERENZLABORS

1. Jedes Labor führte zunächst ein Kontrollprogramm für die Geräte und das Analysenverfahren durch.

Es wurden folgende Prüfungen durchgeführt:

- Konstanz des Pumpendurchsatzes über die gesamte Dauer der Probenahme
- Genauigkeit des Zählers
- Nachweis der Konstanz des sehr geringen Bleigehalts unbenutzter Filter aus verschiedenen Chargen im Vergleich zu der bei Probenahmen erfassten Bleimenge
- Bestimmung Wiederfindungsrate einer bekannten, vor der Mineralisierung und der Analyse auf das Filter gebrachten Bleimenge
- Vergleich der arithmetischen Mittelwerte der Ergebnisse, die mit zwei gleichzeitig und unter den gleichen Bedingungen arbeitenden Geräten erhalten wurden.

Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgeführt.

- Tabelle 2 zeigt die ausgezeichnete Wiederfindungsrate für eine bekannte Bleimenge, die in gelöster Form vor der Analyse auf das Millipore-Filter aufgebracht wurde
- Tabelle 3 zeigt die auf analoge Weise erzielten guten Ergebnisse bei Verwendung von Glasfaserfiltern
- Tabelle 4 zeigt, dass es zwischen den arithmetischen Mittelwerten der von den beiden Referenzlabors aus einer Reihe von 7 wässrigen Bleilösungen erzielten Analysenergebnisse keine signifikanten Unterschiede gibt.
- Die mit zwei gleichzeitig nebeneinander arbeitenden Messgeräten der gleichen Bauart erzielten Ergebnisse werden zusammen mit den Probenahmebedingungen in Kapitel IV aufgeführt (s. Tabellen 9, 10, 11, 12).

2. Prüfung der Homogenität der Bleiverteilung auf Glasfaserfiltern

Wegen des grossen angesaugten Luftvolumens bei Anwendung des HVS-Verfahrens kann man sich gewöhnlich damit begnügen, nur einen Teil des Glasfaserfilters zu analysieren. Daher ist es unbedingt erforderlich zu prüfen, ob das Blei auf dem Filter homogen verteilt ist. In diesem Zweck wurden an zwei Orten A und B mit unterschiedlicher Verschmutzungsstärke und Verschmutzungsart zwei Probenahmen durchgeführt (mit zwei nebeneinander aufgestellten HVS-Geräten. Danach wurde jedes der so erhaltenen vier Filter in 18 gleiche kreisförmige Flächen zerschnitten, die analysiert wurden.

Tabelle 5 enthält die Werte der jeweiligen Analysenergebnisse. Man stellt fest, dass selbst unter extremen Luftprobenahme Bedingungen in der Nähe eines bleiverarbeitenden Betriebes wo die Gefahr besteht, dass man Partikel unterschiedlicher Grösse antrifft, die maximale Abweichung vom Mittelwert in jeder Messreihe nicht mehr als 20 % beträgt.

Aehnliche Ergebnisse sind von verschiedenen Autoren festgestellt worden (vgl. bibliographie 3,4,5,)

3. Einfluss der laufenden Verfahrensanwendung auf den Wert der erzielten Ergebnisse

Zu Beginn dieses Kapitels ist auf die Tatsache hingewiesen worden, dass bestimmte wesentliche Bedingungen gewährleistet sein müssen, damit die Analysenergebnisse möglichst genau ausfallen. Im Laufe des Programms stellte es sich heraus, dass man selbst bei Erfüllung dieser Bedingungen zu abweichenden Ergebnissen gelangen kann, wenn man sich eines nicht laufend angewandten Analysenverfahrens bedient: diese Feststellung wurde in dem Augenblick getroffen, als das erste Referenzlabor das Verfahren des zweiten Referenzlabors anwandte und umgekehrt.

Die Ergebnisse der zur Ueberprüfung dieser Einflüsse durchgeführten Versuche sind in den Tabellen 6, 7 und 8 zusammengefasst. Die

ersten zehn zu diesem Zweck zu Beginn des Programms durchgeführten Analysen zeigen, dass eine Abweichung zwischen Proben des gleichen Filters auftrat, wenn er von zwei Labors analysiert wurde (Tab. 6). Die gleiche Feststellung kann man machen, wenn man die Analysen betrachtet, die an Proben aus einem Wohngebiet durchgeführt wurden (Tab. 7); in den beiden zuletzt genannten Fällen waren die Bleikonzentrationen nicht sehr hoch.

Hingegen zeigen die Analysen von Proben mit höheren Bleikonzentrationen, dass sich die von jedem der beiden Labors mit dem Verfahrens des jeweils anderen Labors erzielten Ergebnisse im Falle der Millipore-Filter einander annähern. Demgegenüber ist bei den Glasfaserfiltern eine systematische Abweichung zwischen den Werten der beiden Labors zu beobachten (Tab. 8).

Diese Versuche führen zu der Schlussfolgerung, dass jedes Labor die mit einem in diesem Labor wenig angewandten Verfahrens erzielten Ergebnisse mit grosser Vorsicht beurteilen muss.

IV FELD MESSUNGEN

1. Vor Beginn der zweiten Phase des Programms, für die Feldmessungen durch die Referenzlabors so wie durch die Labors der am Programm teilnehmenden Städte vorgesehen waren, wurde eine Reihe von Vergleichsversuchen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der mit Hilfe von zwei identischen Geräten erzielten Messungen zu beurteilen, die nebeneinander aufgestellt wurden und unter den gleichen Bedingungen arbeiteten. Ausserdem wurden diese Versuche an Stellen durchgeführt, denen unterschiedliche Verschmutzungspegel entsprachen (Tabellen 9, 10 für die LVS-Geräte und Tabellen 11, 12 für die HVS-Geräte). Für die Versuche mit LVS-Geräten zeigt die statistische Berechnung, dass zwischen den Ergebnissen der beiden Messgeräte kein signifikanter Unterschied besteht. Eine Berechnung gleicher Art für 44 Wertepaare aus HVS-Versuchen zeigt keine signifikanten Unterschiede (die Wertepaare 77 OC/78 und 97 OC/98 OC sind vor der Berechnung ausgeschlossen worden); dies ist durch die jüngsten Arbeiten im Europäischen Forschungszentrum in Ispra bestätigt worden (6)

Anzahl der Doppelmessungen	Regressionsgleichung	Korrelations- koeffizient
44	$HVS_2 = 1,03 \cdot HVS_1$	0,97
$t_{\text{berechnet}} = 0,83$	$t_{\text{Tabelle (95 \%)}} = 2,0$	

Trotz dieser guten Gesamtergebnisse ist für Proben, die an stärker verschmutzten Stellen und in unmittelbarer Nähe des Strassenverkehrs genommen wurden, eine grössere Streuung der Ergebnisse festzustellen.

2. Von den Labors durchgeführte Probenahmen

Jedes teilnehmende Labor hat unter genau festgelegten Bedingungen mit 2 HVS- und LVS-Referenzgeräten sowie mit der eigenen Messapparatur 2 Probenahmereien an 2 verschiedenen Orten durchgeführt:

- in stark verschmutzten Gebieten (Kurzzeit-Probenahmen)
- in Wohngebieten (Langzeit-Probenahmen)

Genauere Angaben über jeden Standort sind im Anhang enthalten (s. Tabelle 13).

Die von den örtlichen Labors ausgewählten Probenahmestellen können folgendermassen unterteilt werden:

- ländliche Wohngebiete (Probenahmestellen A, D, F).
- Wohngebiete innerhalb von Städten und in der Nähe von öffentlichen Parks und Gärten (Probenahmestellen B, D, E).
- Wohngebiete in Grosstädten, in der Nähe grosser Gebäude (Probenahmestelle G).

Die Probenahmen wurden in sehr unterschiedlichen Höhen zwischen 0,6 und 15 m je nach den besonderen Gegebenheiten des Orts durchgeführt.

Die Kurzzeit-Probenahmen wurden in der Nähe von:

- Strassen mit starkem Verkehrsaufkommen (annähernd 18.000 Fahrzeuge/24 h für A Probenahmestelle) (Probenahmestellen A, B, D, E, G).
- Strassen mit unterschiedlich starkem Verkehrsaufkommen (Probenahmestellen C und F).

durchgeführt.

3. Die Tabellen und Abbildungen für die Gesamtheit der Messungen sind im Anhang enthalten.

4. Die nachstehende Tabelle A enthält sämtliche arithmetischen mittelweise für die nach Städten zusammengestellten Ergebnisse sowie die Verhältniswerte HVS/LVS, die die Ergebnisse der Referenzlabors wiedergeben.

Man stellt fest, dass die Abweichung zwischen den Ergebnissen der Referenzlabors und den Ergebnissen der örtlichen Labors je nach Stadt unterschiedlich ist, was sich teilweise durch die Verschiedenheit der Analysenverfahren erklären lässt. In den meisten Fällen führten die örtlichen Messungen zu Ergebnissen, die zwischen oder unter den Ergebnissen der beiden Referenzlabors lagen.

Andererseits ist zu bemerken, dass die mit dem HVS-Verfahren erzielten Ergebnisse im allgemeinen über den mit dem LVS-Verfahren erzielten Ergebnisse liegen, was sich noch deutlicher bei der Berechnung des Verhältnisses HVS/LVS zeigt. Lässt man den Wert für die Stadt A, der deutlich aus der Gesamtheit herausfällt, ausser Betracht, so ergibt sich für das Verhältnis HVS/LVS sowohl für die Kurzzeit als auch für die Langzeit-Proben im Mittel ein Wert von etwa 1,2. Dies könnte auf die erhöhte Ansaugeschwindigkeit beim HVS-Verfahren zurückzuführen sein, bei der sich auf dem Filter grössere Staubpartikel niederschlagen, was beim LVS-Verfahren nicht der Fall ist.

Die nachstehenden Tabellen B, C, D (statistische Auswertung der Ergebnisse) zeigen in allen Fällen die gute Korrelation, die zwischen den beiden Referenzlabors sowie zwischen jedem dieser Labors und sämtlichen örtlichen Labors besteht.

Tabelle A

Arithmetisches Mittelwert der HVS-, LVS- und örtlichen Messungen, die in jeder Stadt für Kurzzeit-Probenahmen (im allgemeinen vier Stunden oder weniger; Messstellen mit starkem Verkehrsaufkommen) und für Langzeit-Probenahmen (im allgemeinen 24 Stunden; Wohngebiete) durchgeführt wurden.

Stadt	Kurzzeit-Probenahmen						Langzeit-Probenahmen					
	Anzahl der Messungen	HVS	LVS	örtliche Messung	HVS/LVS		Anzahl der Messungen	HVS	LVS	örtliche Messung	HVS/LVS	
A	10	1,23	0,49	0,63	(2,52)		10	0,47	0,38	0,41	1,24	
B	10	2,13	1,76	2,21	1,21		11	0,98	0,75	-	1,31	
C	13	5,79	6,30	3,81	0,92		11	0,52	0,40	0,45	1,30	
D	12	1,90	2,07	2,11	0,92		10	0,48	0,59	0,65	0,81	
E	4	5,71	4,67	2,41	1,22		10	0,88	0,70	0,61	1,25	
F	10	4,09	2,92	1,89	1,40		10	0,83	0,68	0,54	1,22	
G	10	3,34	2,27	2,73	1,47		9	0,96	0,96	1,46	1,26	

Mittelwert:

1,19
(1,36)

1,24

Tabelle B

Statistische Auswertung der LVS- und der örtlichen Messungen

Ausgewertete Daten	Anzahl der Wertepaare	Regressionsgleichung	Korrelationskoeffizient	Vertrauensbereich bei 95 %
Sämtliche Messungen	131	$LVS = 1,13 \cdot LL + 0,05$ A ₁ B ₁	0,86	LL = 3,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ LVS = 1,03... 5,85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Langzeit-Messungen	64	$LVS = 0,89 \cdot LL = 0,23$ A ₂ B ₂	0,77	LL = 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ LVS = 0,16... 3,86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Kurzzeit-Messungen	67	$LVS = 1,18 \cdot LL + 0,03$ A ₃ B ₃	0,87	LL = 3,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ LVS = 0,56... 6,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Vertrauensbereich bei 95 % für die Koeffizienten der Regressionsgleichungen:

1,01 < A ₁	1,24	- 0,21 < B ₁	< 0,31
0,70 < A ₂	1,08	- 0,05 < B ₂	< 0,51
1,02 < A ₃	1,34	- 0,42 < B ₃	< 0,49

Tabelle C

Statistische Auswertung der HVS- und der örtlichen Messungen

Ausgewertete Daten	Anzahl der Wertepaare	Regressionsgleichung	Korrelationskoeffizient	Vertrauensbereich bei 95 %
Sämtliche Messungen	122	$HVS = 1,16 \cdot LL + 0,30$ A ₁ B ₁	0,89	LL = 2,0 µg/m ³ HVS = 0,35... 4,90 µg/m ³
Langzeit-Messungen	64	$HVS = 0,89 \cdot LL + 0,23$ A ₂ B ₂	0,85	LL = 2,0 µg/m ³ HVS = 0,75... 4,81 µg/m ³
Durzzeit-Messungen	58	$HVS = 1,14 \cdot LL + 0,32$ A ₃ B ₃		LL = 3,0 µg/m ³ HVS = 0,95... 6,52 µg/m ³

Vertrauensbereich bei 95 % für die Koeffizienten der Regressionsgleichung:

$$\begin{array}{r}
 1,05 < A_1 < 1,27 & 0,04 < B_1 < 0,56 \\
 1,09 < A_2 < 1,50 & - 0,12 < B_2 < 0,50 \\
 0,98 < A_3 < 1,29 & - 0,15 < B_3 < 0,79
 \end{array}$$

Tabelle D

Statistische Auswertung der LVS- und HVS-Messungen

Ausgewertete Daten	Anzahl der Wertepaare	Regressionsgleichung	Korrelationskoeffizient	Bereich bei 95 %
Sämtliche Messungen	145	$\text{HVS} = 0,94 \cdot \text{LVS} + 0,47$ $\begin{matrix} A_1 & B_1 \end{matrix}$	r = 0,93	LVS = 2,0 /ug/m ³
				HVS = 0,63... 3,89 /ug/m ³
				LVS = 6,0 /ug/m ³
				HVS = 4,38... 7,69 /ug/m ³
Langzeit-Messungen	76	$\text{HVS} = 1,22 \cdot \text{LVS} + 0,004$ $\begin{matrix} A_2 & B_2 \end{matrix}$	r = 0,87	LVS = 1,2 /ug/m ³
				HVS = 0,92... 2,03 /ug/m ³
Kurzzeit-Messungen	58	$\text{HVS} = 0,86 \cdot \text{LVS} + 0,82$ $\begin{matrix} A_3 & B_3 \end{matrix}$	r = 0,91	LVS = 2,0 /ug/m ³
				HVS = 0,25... 4,84 /ug/m ³
				LVS = 6,0 /ug/m ³
				HVS = 3,68... 8,31 /ug/m ³

Vertrauensbereich bei 95 % für die Koeffizienten der Regressionsgleichungen:

0,88	<A ₁	<1,00	0,21	<B ₁	<0,53
1,06	<A ₂	<1,38	- 0,11	<B ₂	<0,12
0,76	<A ₃	<0,96	0,46	<B ₃	<1,19

V. SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Die Betrachtung der Ergebnisse der Voruntersuchungen, die die Schwierigkeiten der Referenzlabors aufzeigen, lässt die Notwendigkeit erkennen, dass jedes Labor vorher ein Programm zur Kontrolle der verschiedenen Arbeitsabläufe aufstellen muss:

(Probenahme): Genauigkeit der gemessenen Volumina, Konstanz des Pumpendurchsatzes.

(Analyse): geringer konstanter Bleigehalt der Chargen unbenutzter Filter; Bestimmung der Wiederfindungsrate von Blei aus Filtern unter den angewandten Arbeitsbedingungen.

(Gesamtheit des Verfahrens): Vergleich der mit zwei gleichzeitig nebeneinander arbeitenden Probenahmegeräten erzielten Ergebnisse.

Es hat sich auch herausgestellt, dass selbst nach Durchführung dieser ersten Schritte eine gute Kenntnis des gewählten Verfahrens vor der praktischen Anwendung unabdingbar ist.

2. Die Betrachtung der von den Referenzlabors (HVS und LVS) angegebenen Ergebnisse zeigt eine zufriedenstellende Korrelation, wenn sich der Vergleich auf eine ausreichende Anzahl von Bestimmungen erbrecht.

Man stellt jedoch fest, dass das HVS-Verfahren im allgemeinen höhere Ergebnisse (etwa 20 %) als das LVS-Verfahren liefert, was wahrscheinlich durch den erheblichen Unterschied zwischen den Probenahmearten und insbesondere durch den Unterschied in der Luftansauggeschwindigkeit im Filterbereich erklärt werden kann.

Obwohl sich bei dem Vergleich der Ergebnisse zwischen den verschiedenen örtlichen Labors und den Referenzlabors eine grössere Streuung ergibt als zwischen den Referenzlabors alleine, ist diese Streu-

ung immer noch mit der Möglichkeit zu einer bräuchbaren Auswertung der Ergebnisse vereinbar.

Diese Feststellung ist umso ermutigender, wenn man die Vielfalt der Probenahmegeräte und Analyseverfahren der örtlichen Labors berücksichtigt.

3. Da es sich gezeigt hat, dass die Bedingungen bei Kurzeit-Probenahme in unmittelbarer Nähe des Strassenverkehrs besonders kritisch sind, ist es unbedingt erforderlich, für diese Art der Probenahme folgendes vorzusehen:

- eine Probenahmedauer von mindestens vier Stunden
- eine ausreichend grosse Anzahl von Probenahmen (in zigfacher Wiederholung).

I INTRODUCTION

Lead present in the atmosphere and released in the exhaust gases of motor vehicles has, due to its implications for health, been given particularly attentive consideration by the Commission, both in the general context of the European Communities' Programme of Action on the Environment and in the specific context of measures designed to reduce atmospheric pollution by motor vehicles.

During collection of the data for preparation of the Community report on atmospheric lead levels in the European Community (Annual Report, April 1971 - March 1972) (Doc. EUR 4982), it was decided that an intercomparison programme of sampling and analysis methods for atmospheric lead should be carried out at the same time in order to speed up harmonization of these methods in all Member States.

The intercomparison programme was carried out in three stages:

- perfection of the analysis methods by the reference laboratories, selection and preliminary testing of the sampling devices to be used in the intercomparison, determination of the type of locations, of the length of each sampling operation and the number of samplings;
- implementation of the intercomparison programme as such in seven regions of the Community, using the two "reference" samplers in addition to the device used locally;
- analysis of the results and additional tests to try to discover the reasons for certain divergences.

Preliminary tests showed how important it was to carry out comparative measurements both for short periods (up to 4 hours) and for periods of 24 hours and over and, furthermore, to take samples in both residential areas and areas close to sources of motor vehicle emissions.

In view of the methods currently used in the Community in sampling atmospheric dust for its lead content, it was deemed preferable to use two "reference" methods:

- one using a high volume sampler (HVS), with large glass fibre filters,
- the other using a low volume sampler (LVS) with millipore filters.

At the same time two laboratories were designated as "reference" laboratories for the programme: the WABOLU Institute in Berlin (Prof. Lahmann), which was responsible for overseeing application of the HVS method and analysing the glass fibre filters, and the Unité de recherche sur la pollution atmosphérique, Université de Paris-Sud (Prof. Boudène), responsible for the LVS method and for analysing the millipore filters.

As indicated above, the purpose of this intercomparison programme was to determine which elements of sampling and analysis methods needed to be harmonized to permit measurements obtained in the various urban centres of the Community to be compared more effectively, as regards not only the sampling location (see report EUR 4982) but also the sampling method and method of analysis.

The body of results obtained from this programme is described in the following pages. Since the aim of the programme was simply to examine sampling and analysis methods and not to pass judgment on the performance of individual laboratories or on respective levels of atmospheric lead pollution, the towns and cities for which the various individual results were obtained are not named.

II 1. List of laboratories having taken part in the programme

- Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin (E. Lahmann), (reference laboratory).
- Unité de Recherche sur la pollution atmosphérique INSERM U.122, laboratoire de Toxicologie, Université Paris-Sud, Chatenay-Malabry (C. Boudène), (reference laboratory).
 - Instituut voor Gezondheidstechniek, TNO/Delft (R. F. Guicherit).
 - Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie, Brussels (G. Verduyn).
 - Istituto Superiore di Sanità, Rome (S. Cerquiglini).
 - Joint Research Centre, Ispra (H. Muntau).
 - Laboratoire de la Préfecture de Police, Paris (L. Truffert).
 - Universitätsinstitut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt (D. Jost).
 - Warren Springs Laboratory, Stevenage (H. N. M. Stewart).

• 2. Brief description of the methods used by the two reference laboratories

2.1 HVS Tests

For the HVS tests, sampling and analysis were carried out using the procedure described earlier (1). This, briefly, is as follows:

A. Sampling

Samples were taken using a high volume sampler (Staplex, New York). This has a rectangular glass fibre filter, 20 cm by 25 cm (Schleicher & Schüll No. 9) with a collecting surface of about 400 cm². The device was modified by adding a volumeter (quantometer by Eltster & Co. Mainz) which permits the volumes to be measured more quickly and more accurately (1). The intake speed is 80 to 100 m³/h.

B. Analysis

To bring the lead into solution, one-tenth of the filter is treated with 33% nitric acid and heated to 200° in a sand bath for 20 to 30 minutes. This gives a homogeneous filter sludge which is filtered through a sintered glass filter (porosity 4) and rinsed with 10 to 15 ml concentrated nitric acid. The filtered solutions are then evaporated to dryness. The residue is placed in 50ml of 1% nitric acid. This solution is analysed by atomic absorption spectrophotometry with a flame of C₂H₂ and air at 283.3 nm.

Standard solutions are prepared with lead nitrate in 1% nitric acid.

2.2 LVS Tests

For the sampling and analysis methods used in the LVS tests, the procedure was that described previously at the time of the Amsterdam Symposium (2).

A. Sampling

Samples are collected on millipore filters (diameter 47mm, porosity 0.45 μm) over a given period of time. The filter is inserted in a support and the filter support is linked to the rest of the equipment (pump and meter) by a plastic pipe. The throughput of the pump is 0.08 m^3/h .

B. Analysis

The millipore filters are subjected to the dissolving and oxidizing action of nitric acid in the presence of a small quantity of perchloric acid in a sand bath.

Following total evaporation, the residue is heat-treated **with a known** volume of 1% nitric acid. The lead content of this reconstituted liquor is measured by flameless AAS (graphite oven), at 283.3 nm.

3. Brief description of the methods used for measurements "in the field"

At each measuring point the LVS, the local laboratory's own monitoring device and the HVS all operated at the same time. The three instruments were placed in a line, the local monitoring device being between the LVS and the HVS. The devices were 0.5 to 1 m apart.

The filters were generally placed perpendicular to the ground and parallel to each other. Samples were collected in polluted areas, on heavy-traffic roads, motorways, etc. over short periods of about 4 hours, and in residential areas over long periods of about 24 hours. The absorption rates used were between 0.08 and 100 m^3/h (see Table 1, sample particulars).

The filters used were cellulose millipore filters (diameter 47 mm, porosity 0.45 μm - in one case the porosity was 0.08 μm), glass fibre filters (Schleicher & Schüll No. 9) or Whatman No. 1 cellulose acetate filters.

Samples were treated for the most part in one of the following two ways:

- cold extraction using diluted nitric acid,
- wet mineralization using concentrated nitric acid.

The filters were analysed using the following methods:

- atomic absorption spectroscopy (4 laboratories)
- flameless atomic absorption spectroscopy (3 laboratories)
- X-ray fluorescence spectroscopy (1 laboratory)
- spectrophotometry (1 laboratory).

III ANALYSES BY THE REFERENCE LABORATORIES

1. Each reference laboratory first carried out a programme of tests to check the working of the sampling equipment and the analysis method.

The following tests were done:

- regularity of the pump's throughput throughout the sampling,
- accuracy of the meter,
- checking, from several batches, that the very low lead content of the virgin filters is consistent in relation to the quantity of lead collected during sampling,
- determination of the percentage recovered from a known quantity of lead deposited on the filter before mineralization and analysis,
- comparison of the arithmetical averages of the results obtained using two samplers operating at the same time and in the same conditions.

The results of these preliminary tests are set out in Tables 2, 3 and 4.

- Table 2 shows the excellent rate of recovery from a known quantity of lead in solution, deposited prior to analysis on millipore filters,
- Table 3 lists the good results obtained in a similar manner using glass fibre filters,
- Table 4 shows that there are no significant differences between the arithmetical averages of the results of analysis by each of the two reference laboratories, for a series of 7 aqueous solutions of lead.
- results obtained with two samplers of the same type operating simultaneously side by side are related to the sampling conditions in Chapter IV (see Tables 9, 10, 11 and 12).

2. Verification of the even spread of the lead over the glass fibre filters

In view of the large air intake volume when using the HVS method, it is usually enough to analyse just part of the glass fibre filter. It is thus essential to check that the lead is evenly spread over the filter. This was done by taking two samples at two points A and B subjected to different levels and types of pollution (two HVS devices placed side by side). Each of the four filters thus obtained was cut up into 18 equal circles and analysed.

Table 5 gives the figures for the respective analyses. It was found that even in extreme atmospheric sampling conditions close to a lead smelting works (where particles of varying size can be expected), the maximum variance from the average in each series was not more than 20%. Comparable results were obtained by a variety of authors (3), (4), (5).

3. Regular use of a given method: influence of this on the validity of the results obtained

At the beginning of this chapter, it was pointed out that certain essential conditions had to be fulfilled if the analysis results were to be as correct as possible. During the programme it was found that, even when these conditions were fulfilled, differing results could be arrived at when carrying out analyses with non-familiar methods. This was noticed when one reference laboratory used the other one's method and vice versa.

The results of tests carried out to check these effects are listed in Tables 6, 7 and 8. The first 10 analyses carried out to this end and dating from the beginning of the programme show that there was a divergence between samples of the same filter analysed by the two laboratories (see table 6). The same observation is true of the analyses of the samples taken in a residential area (see table 7). In these last two cases, the lead levels were not very high.

For samples with higher lead levels, however, the analyses showed that the values obtained by each of the two laboratories using the other one's method tended to be approximately the same where millipore filters were used, but where glass fibre filters were used there was a systematic discrepancy between the values obtained by the two laboratories (see table 8).

The conclusion prompted by these tests is that every laboratory must be extremely cautious in interpreting results obtained by a method which is not often used in that laboratory.

IV IN SITU MEASUREMENTS

1. Before embarking on the second stage of the programme, which concentrated on "field" measurements by the reference laboratories and by the laboratories of each of the urban centres taking part in the programme, a series of comparative tests was held in order to assess the reproducibility of measurements obtained using two identical samplers placed side by side and operating under the same conditions. Furthermore, these tests were conducted at points representative of the various pollution levels (Tables 9 and 10 for the LVS samplers and Tables 11 and 12 for the HVS samplers). In the case of the LVS tests (tables 9 and 10), statistical calculation shows that the difference between the results from the two samplers is not significant. The same calculation applied to HVS tests shows no significant differences (if the two pairs 77 OC/78 OC and 97 OC/98 OC are eliminated) (tables 11 and 12), and this was borne out by recent work done at the Joint Research Centre in Ispra (6).

No. of paired measurements	Regression equation	Correlation coefficient
44	$HVS_2 = 1.03.HVS_1$	0.97
$t_{\text{calculated}} = 0.83$		$t_{\text{table}} (95\%) = 2.0$

Despite the fact that these findings are good overall, a wider scatter is found among the results of sampling conducted at more heavily polluted points and those very close to motor vehicle traffic.

2. Sampling carried out by the Local Laboratories

Each of the laboratories taking part carried out two series of samplings in two different places, operating in clearly defined conditions and using the two HVS and LVS reference samplers in addition to its own equipment:

- in heavily polluted areas (sampling for short periods),
- in residential-type areas (sampling for long periods).

Details of each location are given in the annexe (see table 13).

The sampling points chosen by the local laboratories may be broken down as follows:

- residential areas of a rural nature (locations A, D, F)
- residential areas in urban centres and close to public parks and gardens (locations B, D, E)
- residential areas in cities, close to large buildings (location G).

Sampling was carried out at widely varying heights of between 0.6 and 15 m, depending on the features of the location.

The short-period sampling was done close to:

- roads with very heavy traffic (locations A, B, D, E, G) (about 18,000 vehicles/24 h. for location A)
- roads with heavy but irregular traffic (locations C and F).

3. The tables, graphs and diagrams for the entire body of measurements are given in the annex.

4. Table A, which follows, gives all the arithmetical averages of the results for each urban centre and the HVS:LVS ratios which characterise the results obtained by the reference laboratories.

It will be noted that the discrepancies between the results of the reference laboratories and the local laboratories differ for the various urban centres, which is due in part to the diversity of the analysis methods used. In most cases the "local" measurements yielded results between those of the two reference laboratories or lower than them.

It will be also be noted that the results obtained from the HVS method are in general higher than those from the LVS method, a fact more clearly understood when calculating the HVS:LVS ratios. Leaving aside the data for urban centre A, which is markedly out of step with the rest, the average HVS:LVS ratio is about 1.2, both for short and long-period sampling. This is perhaps due to the high intake speed of the HV sampler, whereby the largest particles are collected on the filter, which is not the case in the LVS method.

Tables B, C and D which follow (statistical analysis of the results) show that in each case there is a good correlation between the two reference laboratories and between each of these laboratories and the local laboratories as a whole.

Table A

Arithmetical average of HVS, LVS and local measurements taken in each urban centre for short-period samplings
(4 hour or less in general: heavy-traffic locations)
and for long-period samplings (24 hours in general: residential locations)

Urban centre	Short-period sampling					Long-period sampling				
	measurement taken	HVS	LVS	Local measurement	HVS/LVS	Measurement taken	HVS	LVS	Local measurement	HVS/LVS
A	10	1.23	0.49	0.63	(2.52)	10	0.47	0.38	0.41	1.24
B	10	2.13	1.76	2.21	1.21	11	0.98	0.75	-	1.31
C	13	5.79	6.30	3.81	0.92	11	0.52	0.40	0.45	1.30
D	12	1.90	2.07	2.11	0.92	10	0.48	0.59	0.65	0.81
E	4	5.71	4.67	2.41	1.22	10	0.88	0.70	0.61	1.25
F	10	4.09	2.92	1.89	1.40	10	0.83	0.68	0.54	1.22
G	10	3.34	2.27	2.73	1.47	9	1.21	0.96	1.46	1.26

Average:

1.19
(1.36)

1.24

Table B
Statistical analysis of LVS and local measurements

Data Analysed	Number of pairs	Regression Equation	Correlation coefficient	Confidence interval 95%
All measurements	131	$\text{LVS} = 1.13 \cdot \text{LL} + 0.05$ $A_1 \quad B_1$	0.86	LL = 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ LVS = 1.03... 5.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Long-period measurements	64	$\text{LVS} = 0.89 \cdot \text{LL} + 0.23$ $A_2 \quad B_2$	0.77	LL = 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ LVS = 0.16... 3.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Short-period measurements	67	$\text{LVS} = 1.18 \cdot \text{LL} + 0.03$ $A_3 \quad B_3$	0.87	LL = 3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ LVS = 0.56... 6.58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Confidence interval 95% for the regression equation coefficients:

$$\begin{array}{llll}
 1.01 < A_1 < 1.24 & -0.21 < B_1 < 0.31 \\
 0.70 < A_2 < 1.08 & -0.05 < B_2 < 0.51 \\
 1.02 < A_3 < 1.34 & -0.42 < B_3 < 0.49
 \end{array}$$

Table C
Statistical analysis of HVS and local measurements

Data Analysed	Number of pairs	Regression Equation	Correlation coefficient	Confidence interval 95%
All measurements	122	$HVS = 1.16 \cdot LL + 0.30$ A_1 B_1	0.89	LL = 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ HVS = 0.35... 4.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Long-period measurements	64	$HVS = 1.29 \cdot LL + 0.19$ A_2 B_2	0.85	LL = 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ HVS = 0.75... 4.81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Short-period measurements	58	$HVS = 1.14 \cdot LL + 0.32$ A_3 B_3	0.89	LL = 3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ HVS = 0.95... 6.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Confidence interval 95% for the regression equation coefficients:

$$\begin{array}{rclcl}
 1.05 < A_1 < 1.27 & 0.04 < B_1 < 0.56 \\
 1.09 < A_2 < 1.50 & -0.12 < B_2 < 0.50 \\
 0.98 < A_3 < 1.29 & -0.15 < B_3 < 0.79
 \end{array}$$

Table D
Statistical analysis of LVS and HVS measurements

Data Analysed	Number of pairs	Regression equation	Correlation coefficient	Confidence interval 95%
All measurements	145	$HVS = 0.94 \cdot LVS + 0.37$ A_1 B_1	$r = 0.93$	LVS = 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
				HVS = 0.63... 3.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
				LVS = 6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
				HVS = 4.38... 7.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Long-period measurements	76	$HVS = 1.22 \cdot LVS + 0.004$ A_2 B_2	$r = 0.87$	LVS = 1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
				HVS = 0.92... 2.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Short-period measurements	69	$HVS = 0.86 \cdot LVS + 0.82$ A_3 B_3	$r = 0.91$	LVS = 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
				HVS = 0.25... 4.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
				LVS = 6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
				HVS = 3.68... 8.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Confidence interval 95% for the regression equation coefficients:

$$\begin{array}{rcl}
 0.88 < A_1 < 1.00 & 0.21 < B_1 < 0.53 \\
 1.06 < A_2 < 1.38 & -0.11 < B_2 < 0.12 \\
 0.76 < A_3 < 0.96 & 0.46 < B_3 < 1.19
 \end{array}$$

V CONCLUSIONS

1. Examination of the results of the preliminary studies, which reveal the difficulties encountered by the reference laboratories, showed how necessary it is for each laboratory to carry out a programme of tests for the various stages beforehand:

- (sampling): accuracy of volumes measured, regularity of the pump's throughput
- (analysis): low constant Pb content of the virgin filter batches; determination of the percentage of lead recovered from the filters during standard operating conditions
- (method as a whole): comparison of results obtained from two samplers operating simultaneously and side by side.

It was also found that even on completion of this first stage, it is essential to have mastered the selected method thoroughly before applying it in the field.

2. Examination of the results from the reference laboratories (HVS and LVS) shows a satisfactory correlation when a sufficiently large number of figures are compared

It should be noted, however, that the HVS method generally yields higher figures than the LVS method (approximately 20%) which can probably be explained by the considerable difference between the sampling methods and particularly by the difference in air intake speed to the filter.

Although comparison of the results between the various local laboratories and the reference laboratories shows a wider scatter than is found between the reference laboratories themselves, this does not mean that valid conclusions may not be drawn from the results.

This conclusion is all the more encouraging in view of the wide variety of sampling and analysis equipment used by the local laboratories.

3. The conditions found to be the most critical were those concerned with short-period sampling in the immediate vicinity of motor vehicle traffic. For this type of sampling the following requirements would appear essential:

- a sampling period of at least 4 hours
- a sufficient number of samples (several dozen).

I INTRODUCTION

Le plomb présent dans l'atmosphère et provenant des gaz d'échappement des véhicules à moteur, a retenu par ses implications sanitaires tout particulièrement l'attention de la Commission aussi bien dans le cadre général du programme d'action des Communautés européennes en matière d'environnement, que dans le cadre spécifique des actions visant à réduire la pollution atmosphérique imputable aux véhicules à moteur.

Lors du recueil des données devant servir pour la préparation du rapport Communautaire sur les concentrations de plomb atmosphérique dans la Communauté européenne (Rapport annuel avril 1971 - mars 1972, Doc. EUR 4982) il est apparu souhaitable d'entreprendre simultanément un programme d'intercomparaison des méthodes d'échantillonnage et d'analyse du plomb atmosphérique afin d'en accélérer l'harmonisation dans les Etats membres.

Le programme d'intercomparaison a été entrepris en trois étapes:

- mise au point des techniques analytiques par les laboratoires de "référence", choix et essais préliminaires des appareils de prélèvement devant servir pour l'intercomparaison, détermination du type de sites, de la durée des échantillonnages ainsi que de leur nombre;
- programme d'intercomparaison proprement dit effectué dans sept régions de la Communauté avec les deux appareils de prélèvement de "référence" ainsi qu'avec l'appareil local habituel;
- analyse des résultats et essais complémentaires pour tenter de comprendre les raisons de certaines divergences.

Des essais préliminaires ont montré l'importance d'effectuer les mesures d'intercomparaison d'une part, aussi bien sur des courtes durées (jusqu'à 4 heures) que sur des durées pouvant dépasser 24 heures, et d'autre part, dans des zones résidentielles et également près des sources d'émission provenant du trafic automobile.

Compte tenu des techniques couramment utilisées dans la Communauté pour le prélèvement d'échantillons de poussière atmosphérique pour l'analyse du plomb il a été jugé préférable de mettre en oeuvre deux techniques de "référence":

- l'une faisant appel à un appareil d'échantillonnage à fort débit (HVS) avec des filtres en fibre de verre à grande dimension,
- l'autre utilisant un appareil d'échantillonnage à faible débit (LVS) avec des filtres "Millipore".

Simultanément deux laboratoires ont été désignés comme laboratoires de "référence" pour ce programme: l'Institut WABOLU de Berlin (Prof. Lahmann) chargé de la mise en oeuvre de la méthode HVS et de l'analyse des filtres en fibre de verre, et l'Unité de recherche sur la pollution atmosphérique de l'Université de Paris-Sud (Prof. Boudène) pour la mise en oeuvre de la méthode LVS et l'analyse des filtres "Millipore".

Comme il est indiqué précédemment ce programme d'intercomparaison a été entrepris afin de chercher à mettre en évidence dans les techniques de prélèvement et d'analyse les points nécessitant une harmonisation pour permettre une meilleure comparaison des résultats de mesures obtenues dans les différentes villes de la Communauté tant du point de vue du site de prélèvement (voir Doc. No. EUR 4982), que de la technique d'échantillonnage et de la méthode analytique.

L'ensemble des résultats obtenus par ce programme sera décrit ci-dessous; l'objet du programme étant uniquement l'examen des méthodes de prélèvement et d'analyse et non pas de porter un jugement sur la performance de laboratoires individuels, ni sur les niveaux respectifs de pollution par le plomb atmosphérique, les noms des villes pour lesquelles les résultats individuels ont été obtenus ne seront pas repris explicitement.

II 1. Liste des laboratoires ayant participé au programme

- Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin (E. Lahmann) (laboratoire de référence).
- Unité de Recherche sur la pollution atmosphérique INSERM U.122, Laboratoire de Toxicologie, Université Paris-Sud, Chatenay-Malabry (C. Boudène) (laboratoire de référence).
 - Instituut voor Gezondheidstechniek, TNO/Delft (R.F. Guicherit).
 - Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie, Bruxelles (G. Verduyn).
 - Istituto Superiore di Sanità, Roma (S. Cerquiglini).
 - Joint Research Centre, Ispra (H. Muntau).
 - Laboratoire de la Préfecture de Police, Paris (L. Truffert).
 - Universitätsinstitut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt (D. Jost).
 - Warren Springs Laboratory, Stevenage (H.N.M. Stewart).

2. Brève description des techniques utilisées par les deux laboratoires de référence

2.1 Essais HVS

Pour le prélèvement et l'analyse des essais HVS on a utilisé le procédé décrit antérieurement (1) qui en bref, est le suivant:

A. Prélèvements

Les prélèvements ont été effectués avec un "high volume sampler" (Staplex, New York) qui est muni d'un filtre rectangulaire en fibre de verre de 20 cm sur 25 cm (Schleicher & Schüll No. 9) avec une surface utilisée d'environ 400 cm². L'appareil fut modifié par l'addition d'un débitmètre (quantomètre Elster & Co. Mainz) qui permet de mesurer plus rapidement et plus correctement les volumes (1), la vitesse d'aspiration est de 80 à 100 m³/h.

B. Analyse

Pour la mise en solution du plomb, 1/10 du filtre est traité avec l'aide nitrique à 33% et chauffé à 200° dans un bain de sable pendant 20 à 30 minutes, on obtient alors une boue de filtre homogène que l'on filtre à travers un verre fritté (porosité 4), et que l'on rince avec 10 à 15 ml

d'acide nitrique concentré, on porte ensuite à sec les solutions filtrées réunies. Le résidu est repris dans 50 ml d'acide nitrique à 1%. Cette solution est analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec une flamme de C_2H_2 /air à 283,3 nm.

Des solutions étalons sont préparées avec du nitrate de plomb dans de l'acide nitrique à 1%.

2.2 Essais LVS

Pour le prélèvement et l'analyse des essais LVS, on a utilisé le procédé décrit antérieurement lors du Symposium d'Amsterdam (2).

A. Prélèvements

Ils sont effectués sur des filtres "Millipore" (diamètre 47 mm, porosité 0,45 μ m). Le filtre est inséré sur un support, le support filtre est relié au restant de l'appareillage (pompe et compteur) par un tuyau en matière plastique, la pompe utilisée a un débit de 0,08 m³/h.

B. Analyse

Les filtres "Millipore" sont soumis à l'action dissolvante et oxydante de l'acide nitrique en présence d'une faible quantité d'acide perchlorique, dans un bain de sable.

Après évaporation totale on reprend par un volume connu d'acide nitrique à 1% en tiédissant. La teneur en plomb de cette liqueur de reprise est déterminée par AAS sans flamme (four de graphite) à 283,3 nm.

3. Brève description des techniques utilisées pendant les mesures in situ

A chaque endroit de mesure, le LVS, l'instrument de mesure du laboratoire local et le HVS ont fonctionné en même temps; les trois instruments étaient alignés, l'instrument de mesure local étant disposé entre le LVS et le HVS; l'espace entre les appareils était de 0,5 à 1 m.

Les filtres étaient en général placés perpendiculairement au sol et parallèlement entre eux. Les échantillons ont été recueillis dans les zones polluées, les routes à forte circulation, les autoroutes... pendant de courtes périodes, d'environ 4h, et dans les zones résidentielles pendant de longues périodes, d'environ 24h; les vitesses d'absorption utilisées étaient comprises entre 0,08 et 100 m³/h (voir tableau 1, caractéristiques des échantillons).

Les filtres utilisés étaient: soit des filtres Millipore en cellulose (diamètre 47 mm, porosité 0,45 µm - dans un cas la porosité était de 0,08 µm), soit des filtres en fibre de verre (Schleicher & Schüll No. 9), soit des filtres en acétate de cellulose Whatman No. 1.

Deux sortes de traitement des échantillons furent surtout employées:

- extraction à froid par de l'acide nitrique dilué,
- minéralisation par voie humide à l'aide de l'acide nitrique concentré.

Pour les analyses des filtres, les techniques analytiques utilisées ont été:

- le spectroscopie d'absorption atomique (4 laboratoires),
- le spectroscopie d'absorption atomique sans flamme (3 laboratoires),
- le spectroscopie par fluorescence Rayons X (1 laboratoire),
- le spectrophotométrie (1 laboratoire).

III ANALYSES PAR LES LABORATOIRES DE REFERENCE

1. Chaque laboratoire de référence a d'abord effectué un programme de contrôle du fonctionnement des appareils et de la technique d'analyse.

Les contrôles suivants ont été effectués:

- constance du débit de la pompe pendant toute la durée du prélèvement,
- exactitude du compteur,
- vérification sur divers lots de la constance de la très faible teneur en plomb des filtres vierges par rapport à la quantité de plomb recueillie lors des prélèvements,
- détermination du pourcentage de récupération d'une quantité de plomb connue déposée sur le filtre avant la minéralisation et l'analyse,
- comparaison des moyennes arithmétiques des résultats obtenus à l'aide de 2 appareils prélevant simultanément dans les mêmes conditions.

Les résultats de ces essais préliminaires sont montrés dans les tableaux 2, 3 et 4.

- le tableau 2 montre l'excellente récupération d'une quantité connue de plomb en solution déposée préalablement à l'analyse sur des filtres Millipore,
- le tableau 3 indique les bons résultats obtenus de façon analogue dans le cas des filtres en fibre de verre,
- le tableau 4 montre qu'il n'y a pas de différences significatives entre les moyennes arithmétiques des résultats de l'analyse d'une série de 7 solutions aqueuses de plomb par chacun des 2 laboratoires de référence.
- les résultats obtenus avec deux appareils de même type fonctionnant simultanément côte à côte sont rapportés avec les conditions de prélèvements au chapitre IV (voir tableaux 9, 10, 11 et 12).

2. Contrôle de l'homogénéité de la répartition du plomb sur les filtres en fibre de verre

Etant donné le grand volume d'air aspiré en utilisant la méthode HVS, on peut habituellement se contenter d'analyser une partie seulement du filtre en fibre de verre. Il est donc indispensable de contrôler si la répartition du plomb

sur le filtre est homogène; ce contrôle a été effectué en faisant deux prélèvements en deux endroits A et B de niveau et de caractère de pollution différents (deux appareils HVS étant placés côte à côte), puis en découpant chacun des quatre filtres ainsi obtenus en 18 cercles égaux et en les analysant.

Le tableau 5 donne les valeurs des résultats des analyses respectives. On constate que même dans les conditions extrêmes du prélèvement d'air à proximité d'une usine de plomb (cas où l'on risque de rencontrer des particules de taille hétérogène) l'écart maximum de la moyenne dans chaque série ne dépasse pas 20%.

Des résultats semblables ont été trouvés par différents auteurs (3), (4), (5).

3. Influence de la pratique courante d'une technique sur la valeur des résultats obtenus

Au début de ce chapitre, l'attention a été attirée sur le fait que certaines conditions essentielles devraient être garanties pour que les résultats d'analyse soient les plus correctes possible. Au cours du programme, il s'est avéré que, même en remplissant ces conditions, on pouvait arriver à des résultats divergents en faisant les analyses d'après une méthode que l'on n'utilise pas régulièrement. En effet, lorsque un laboratoire de référence utilise la méthode de l'autre des grandes divergences peuvent apparaître.

Les résultats des essais effectués pour contrôler ces effets sont regroupés dans les tableaux 6, 7 et 8. Les premières dix analyses effectuées dans ce but et datant du début du programme démontrent qu'il y avait une divergence entre les échantillons du même filtre analysé par les deux laboratoires (tableau 6). La même observation peut être faite en regardant les analyses effectuées sur les échantillons pris dans une zone résidentielle (tableau 7); dans ces deux derniers cas les concentrations du plomb n'étaient pas très élevées.

Par contre les analyses d'échantillons de concentration en plomb plus élevées, montrent que les valeurs obtenues par chacun des deux laboratoires avec la méthode de l'autre, tendent à se rapprocher dans le cas des filtres Millipore; par contre, pour les filtres en fibre de verre, on observe une déviation systématique entre les valeurs des deux laboratoires (tableau 8).

Ces essais mènent à la conclusion que tout laboratoire doit interpréter avec beaucoup de précaution des résultats obtenus à l'aide d'une méthode peu utilisée dans ce laboratoire.

IV MESURES IN SITU

1. Avant d'entreprendre la 2ème étape du programme consacrée aux mesures sur le terrain par les laboratoires de référence ainsi que par les laboratoires de chacune des villes ayant participé au programme, une série d'essais comparatifs fut effectuée afin d'évaluer la reproductibilité des mesures obtenues à l'aide de deux appareils identiques placés côte à côte et fonctionnant dans les mêmes conditions, de plus ces essais ont été effectués en des endroits correspondant à des niveaux différents de pollution (tableaux 9 et 10 pour les appareils LVS et tableaux 11 et 12 pour les appareils HVS). Pour les essais LVS (tableaux 9 et 10) le calcul statistique montre que la différence entre les résultats des deux appareils n'est pas significative. Un calcul semblable sur les essais HVS ne montre pas de différences significatives si les deux paires 77 OC/78 OC et 97 OC/98 OC sont éliminées. (tableaux 11 et 12). Ceci a été confirmé par des travaux récents effectués au Centre Européen à Ispra (6).

Nombre de double mesures	Equation de regression	Coefficient de corrélation
44	$HVS_2 = 1,03.HVS_1$	0,97
$t_{calculé} = 0,83$		$t_{table (95\%)} = 2,0$

Malgré ces bons résultats d'ensemble, on observe une plus grande dispersion des résultats pour les prélèvements réalisés dans des endroits plus pollués et à proximité immédiate du trafic automobile.

2. Prélèvements effectués par les laboratoires locaux

Chacun des laboratoires participants a effectué dans des conditions bien établies à l'aide des 2 appareils de référence HVS et LVS ainsi que de son propre appareillage, 2 séries de prélèvements en 2 lieux différents:

- en des zones fortement polluées (prélèvements de courte durée)
- en des zones de type résidentiel (prélèvements de longue durée)

Des précisions sur chaque site sont données en annexe (voir tableau 13).

Les endroits d'échantillonnage sélectionnés par les laboratoires locaux peuvent être divisés comme suit:

- zones résidentielles à caractère rural (sites A, D, F)
- zones résidentielles à l'intérieur des villes, et à proximité de parcs publics et de jardins (sites B, D, E)
- zones résidentielles dans de grandes villes, à proximité d'immeubles (site G).

Les prélèvements ont été faits à des hauteurs très variables entre 0,6 et 15 m suivant les caractéristiques du lieu.

Les prélèvements de courte durée ont été effectués près de:

- routes à trafic très dense (sites A, B, D, E, G), (près de 18 000 voitures/24h pour le site A),
- routes à trafic dense non continu (sites C et F).

3. Les tableaux, les graphiques et diagrammes pour l'ensemble des mesures se trouvent en annexe.

4. Le tableau A ci-après, donne l'ensemble des moyennes arithmétiques des résultats regroupés ville par ville, ainsi que les rapports HVS/LVS caractérisant les résultats des laboratoires de référence.

On constate que l'écart entre les résultats des laboratoires de référence et ceux des laboratoires locaux sont différents suivant les villes, ce qui peut s'expliquer en partie par la diversité des méthodes d'analyse utilisées. Les mesures "locales" dans la plupart des cas, ont donné des résultats compris entre ceux des deux laboratoires de référence ou qui leur sont inférieurs.

D'autre part, on remarque que les résultats obtenus avec la méthode HVS dépassent, en général, ceux de la méthode LVS, fait qui se remarque plus clairement en examinant le calcul des rapport HVS/LVS. Si on omet la valeur pour la ville A, valeur qui sort nettement de l'ensemble, le rapport moyen HVS/LVS est d'environ 1,2 aussi bien pour l'échantillonnage de courte durée que pour celui de longue durée. Ceci pourrait être dû à la vitesse élevée d'aspiration du HVS, des particules plus grandes étant déposées sur le filtre, ce qui n'est pas le cas pour la méthode LVS.

Les tableaux B, C, D suivants (analyse statistique des résultats) montrent dans tous les cas la bonne corrélation qui existe entre les deux laboratoires de référence ainsi qu'entre chacun de ces laboratoires et l'ensemble des laboratoires locaux.

Tableau A

Moyenne arithmétique des mesures HVS, LVS et locales effectuées dans chaque ville pour prélèvements de courte durée (4h ou moins en général: sites à circulation intense) et pour prélèvements de longue durée (24h en général: sites résidentiels)

Ville	Echantillonnage de courte durée						Echantillonnage de longue durée					
	Nombre de mesures	HVS	LVS	Mesure locale	HVS/LVS		Nombre de mesures	HVS	LVS	Mesure locale	HVS/LVS	
A	10	1,23	0,49	0,63	(2,52)		10	0,47	0,38	0,41	1,24	
B	10	2,13	1,76	2,21	1,21		11	0,98	0,75	-	1,31	
C	13	5,79	6,30	3,81	0,92		11	0,52	0,40	0,45	1,30	
D	12	1,90	2,07	2,11	0,92		10	0,48	0,59	0,65	0,81	
E	4	5,71	4,67	2,41	1,22		10	0,88	0,70	0,61	0,25	
F	10	4,09	2,92	1,89	1,40		10	0,83	0,68	0,54	1,22	
G	10	3,34	2,27	2,73	1,47		9	1,21	0,96	1,46	1,26	

Moyenne:

1,19
(1,36)

1,24

Tableau B

Analyse statistique des mesures LVS et des mesures locales

Données Analysées	Nombre de paires	Equation de regression	Coefficient de corrélation	Intervalle de confiance à 95%
Toutes les mesures	131	$LVS = 1,13.LL + 0,05$ $A_1 \quad B_1$	0,86	LL = 3,0 μ g/m ³ LVS = 1,03... 5,85 μ g/m ³
Mesures longue durée	64	$LVS = 0,89.LL + 0,23$ $A_2 \quad B_2$	0,77	LL = 2,0 μ g/m ³ LVS = 0,16... 3,86 μ g/m ³
Mesures courte durée	67	$LVS = 1,18.LL + 0,03$ $A_3 \quad B_3$	0,87	LL = 3,0 μ g/m ³ LVS = 0,56... 6,58 μ g/m ³

Intervalle de confiance à 95% pour les coefficients des équations de regression:

$$\begin{array}{l}
 1,01 < A_1 < 1,24 & -0,21 < B_1 < 0,31 \\
 0,70 < A_2 < 1,08 & -0,05 < B_2 < 0,51 \\
 1,02 < A_3 < 1,34 & -0,42 < B_3 < 0,49
 \end{array}$$

Tableau C

Analyse statistique des mesures HVS et des mesures locales

Données Analysées	Nombre de paires	Equation de regression	Coefficient de corrélation	Intervalle de confiance à 95%
Toutes les mesures	122	$HVS = 1,16.LL + 0,30$ $A_1 \quad B_1$	0,89	LL = 2,0 μ g/m ³ HVS = 0,35... 4,90 μ g/m ³
Mesures longue durée	64	$HVS = 1,29.LL + 0,19$ $A_2 \quad B_2$	0,85	LL = 2,0 μ g/m ³ HVS = 0,75... 4,81 μ g/m ³
Mesures courte durée	58	$HVS = 1,14.LL + 0,32$ $A_3 \quad B_3$	0,89	LL = 3,0 μ g/m ³ HVS = 0,95... 6,52 μ g/m ³

Intervalle de confiance à 95% pour les coefficients des équations de regression:

$$1,05 < A_1 < 1,27 \quad 0,04 < B_1 < 0,56$$

$$1,09 < A_2 < 1,50 \quad -0,12 < B_2 < 0,50$$

$$0,98 < A_3 < 1,29 \quad -0,15 < B_3 < 0,79$$

Tableau D

Analyse statistique des mesures LVS et HVS

Données Analysées	Nombre de paires	Equation de regression	Coefficient de corrélation	Intervalle de confiance à 95%
Toutes les mesures	145	$HVS = 0,94 \cdot LVS + 0,37$ A_1 B_1	$r = 0,93$	LVS = 2,0 μ g/m ³ HVS = 0,63... 3,89 μ g/m ³ LVS = 6,0 μ g/m ³ HVS = 4,38... 7,69 μ g/m ³
Mesures longue durée	76	$HVS = 1,22 \cdot LVS + 0,004$ A_2 B_2	$r = 0,87$	LVS = 1,2 μ g/m ³ HVS = 0,92... 2,03 μ g/m ³
Mesures courte durée	69	$HVS = 0,86 \cdot LVS + 0,82$ A_3 B_3	$r = 0,91$	LVS = 2,0 μ g/m ³ HVS = 0,25... 4,84 μ g/m ³ LVS = 6,0 μ g/m ³ HVS = 3,68... 8,31 μ g/m ³

Intervalle de confiance à 95% pour les coefficients des équations de regression:

$$0,88 < A_1 < 1,00 \quad 0,21 < B_1 < 0,53$$

$$1,06 < A_2 < 1,38 \quad -0,11 < B_2 < 0,12$$

$$0,76 < A_3 < 0,96 \quad 0,46 < B_3 < 1,19$$

V CONCLUSIONS

1. L'examen des résultats des études préliminaires, qui montrent les difficultés rencontrées par les laboratoires de référence, fait ressortir la nécessité, pour tout laboratoire, de s'imposer préalablement un programme de contrôle des différents stades:

- * (échantillonnage): exactitude des volumes mesurés, constance du débit de la pompe;
- * (analyse): faible teneur constante en Pb des lots de filtres vierges; détermination du % de récupération du plomb à partir des filtres dans les conditions opératoires utilisées.
- * (ensemble de la technique): comparaison de résultats obtenus à partir de 2 appareils de prélèvement fonctionnant côte à côte simultanément.

Il est apparu également que même lorsque cette première étape a été franchie, une bonne pratique de la méthode choisie est indispensable avant de l'appliquer sur le terrain.

2. L'examen des résultats donnés par les laboratoires de référence (HVS et LVS) montre une corrélation satisfaisante quand la comparaison porte sur un nombre suffisant de déterminations.

Il faut noter toutefois que la technique HVS donne généralement des résultats plus élevés (environ 20%) que la technique LVS ce qui peut vraisemblablement être expliqué par la différence importante entre les modes de prélèvement, et notamment par la différence de vitesse d'aspiration de l'air au niveau du filtre.

Bien que la comparaison des résultats entre les divers laboratoires locaux et les laboratoires de référence montre une plus grande dispersion qu'entre les laboratoires de référence eux-mêmes, cette dispersion reste compatible avec une possibilité d'interprétation valable des résultats.

Cette constatation est d'autant plus encourageante compte tenu de la multiplicité des moyens d'échantillonnage et d'analyse mis en oeuvre par les laboratoires locaux.

3. Les conditions qui sont apparues les plus critiques étant celles de prélèvements de courte durée au voisinage immédiat du trafic automobile, il s'avère indispensable d'envisager pour ce type d'échantillonnage:

- une durée de prélèvement d'au moins 4 heures,
- un nombre suffisamment important de prélèvements (plusieurs dizaines).

BIBLIOGRAPHIE

1. Lahmann, E. und K.-E. Prescher: Beitrag zur gravimetrischen Bestimmung der Staubkonzentration in atmosphärischer Luft mittels Filtergeräten (High Volume Sampler). Wasser, Luft und Betrieb 11, 677-678 (1967).
2. Boudène, C., Arzac, F., et Godin, J.: Etablissement d'une méthode de prélèvement et de dosage du plomb minéral atmosphérique utilisant l'absorption atomique sans flamme. Actes, Symposium International, Les problèmes sanitaires posés par le plomb présent dans l'environnement, 1051-1061 (1972).
3. Lahmann, E. und M. Möller: Die Bestimmung von Blei und Staub der atmosphärischen Luft, Gesundheits- Ingenieur 88, 182 - 186 (1967).
4. Benger, H. und E. Lahmann: Röntgenfluoreszenzspektrometrische Bleibestimmungen in atmosphärischem Staub. Gesundheits-Ingenieur 93, 21-24 (1972).
5. Häntzsch, S., K. Kaffanke und F. Nietruch: Bleibestimmung im Strassenstaub mittels Atomabsorptionsspektrophotometrie. Staub-Reinhaltung der Luft 33, 33-36 (1973).
6. Muntau, H. und R. Gommès: Kritischer Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Blei in Luft. EUR Report 1974 (in print).

Table 1 : Sampling Characteristics

Sampling Site	Sampling Rate		Analytical Method used	Sample preparation	Precision ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Limit of detection ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Filter Type
	(m^3/h)	($1/\text{min}$)					
Berlin Lab. Prof Lahmann	80-100	1300- 1600	AAS*	Extraction by HNO_3	4h = 0.3 24h = 0.03	4h = 0.25 24h = 0.04	Glass fibre Schleicher & Schüll No. 9
Le Vestinet Lab. Prof. Boudène	0.08	1.3	FAAS**	Digestion by HNO_3	24h = 0.05	24h = 0.10	Millipore 47 mm 0.45 μm
Brussels	1	17	AAS	Extraction by diluted HNO_3	4h = 0.15 24h = 0.03	4h = 0.5 24h = 0.1	Millipore 47 mm 0.45 μm
Delf	0.3-0.4	5-7	AAS	Extraction by diluted HNO_2	4h = 0.1 24h = 0.1	4h = <0.1 24h = 0.05	Whatman No.1 0.45 μm
Frankfurt	2	33	FAAS	Extraction by HNO_3	4h = 0.1 24h = 0.05	4h = 0.06 24h = 0.01	Glass fibre Schleicher & Schüll No. 9
Ispra	1-1.2	18-20	FAAS	Digestion by HNO_3	4h = 0.10 24h = 0.06	4h = 0.1 24h = 0.05	Millipore 47 mm 0.45 μm
London (Stevenage)	2	33	X-Ray***		4h =	4h =	Millipore 0.8 μm
Paris	0.6	10	Dithizone	Dry-ashing and dissolution in dilute HNO_3	4h = 0.3	4h = 0.4	Millipore 47 mm 0.45 μm
Rome	1.2	20	AAS	Digestion by HNO_3	4h = 0.5 24h = 0.05	4h = 0.4 24h = 0.07	Millipore 47 mm 0.45 μm

*Atomic absorption spectroscopy

**Flameless atomic absorption spectroscopy

***X-Ray fluorescence spectroscopy

Quantity of lead deposited on the "Millipore filter	Quantity of lead found by analysis	Percentage of recovery
0.4 μg	0.41 μg	102 %
0.4 μg	0.44 μg	110 %
1 μg	0.99 μg	99 %
2 μg	1.96 μg	98 %
2 μg	1.94 μg	97 %

Table 2 : Recovery of a known quantity of lead on the "Millipore" filters.

Quantity of lead deposited on each glass fiber filter	Quantity of lead found by analysis	Percentage of recovery
250 μg	252.4 μg	100.2%
	249.5 μg	
	252.9 μg	
	251.4 μg	
	247.9 μg	
	254.0 μg	
	248.5 μg	
	249.1 μg	
	251.4 μg	
	251.0 μg	
248.8 μg		
	$\bar{x} = 250.6 \mu\text{g}$ $s = \pm 2 \mu\text{g}$	

Table 3: Recovery of a known quantity of lead on the glass fiber filters.

Reference Laboratories	
HVS ($\mu\text{g/ml}$)	LVS ($\mu\text{g/ml}$)
0.31	0.26
0.28	0.25
0.24	0.25
0.22	0.23
0.94	0.84
0.22	0.22
0.27	0.32
Mean	
0.37	0.34

Table 4: Mean of results found by the two reference laboratories of seven aqueous solutions.

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
	0.18	0.20	1.71	1.70
	0.20	0.17	1.47	1.79
	0.17	0.17	1.71	1.58
	0.20	0.16	1.85	1.70
	0.20	0.20	1.99	1.79
	0.25	0.20	1.68	2.06
	0.22	0.19	1.92	1.70
	0.25	0.19	1.78	2.06
	0.22	0.22	1.78	1.79
	0.22	0.20	1.78	1.97
	0.22	0.20	1.78	1.97
	0.21	0.20	1.78	1.97
	0.26	0.20	1.78	1.79
	0.29	0.20	1.92	2.06
	0.24	0.16	2.17	1.97
	0.21	0.20	1.78	1.97
	0.25	0.16	1.78	1.97
	0.21	0.19	1.78	1.97
Mean	0.22	0.19	1.80	1.88
Std. dev.	0.03	0.02	0.14	0.15
Range	0.17 - 0.29	0.18 - 0.22	1.47 - 2.17	1.58 - 2.06

Remarks : All results are in $\mu\text{g Pb/m}^3$

Sampling period: 4 h for Filters A (residential area)

1 h for Filters B (near a lead processing plant)

Table 5 : Homogeneity of filters

Sample N°	Sampled with				Sampling Place
	Glass fiber		Millipore		
	Analyzed in				
Berlin ⁺	Paris ⁺⁺	Berlin ⁺	Paris ⁺⁺		
131	1.32	0.88		0.84	
132	1.14	0.75		0.76	
133	0.70	0.59		0.45	
134	0.90	0.77		0.66	
135	1.36	1.06		0.82	
126	0.65		0.60		Berlin (Institute of Wabolu)
127	1.04		0.75		
128	0.58		0.35		
129	1.38		0.88		
957	1.21		0.60		

+ By AAS with flame

++ By AAS flameless

Table 6: Familiarity with Analytical Techniques

Site: residential zone, in the entrance of the institute far from traffic; the filters were placed 1.5 m above ground level.

Sample N°	Sampled with				Sampling Place
	Glass fiber		Millipore		
	Analyzed in				
Berlin + AAS with flame	Paris	Berlin AAS with flame	Paris		
2	0.29		0.40		
3	0.30		0.87		
4	0.12		0.37		
5	0.19		0.49		
6	0.17		0.53		
7	0.20		0.24		
9	0.18		0.61		
10	0.27		0.06		
11	0.38		0.19		
12	0.12		0.01		Berlin
13	0.30		0.02		Wasserwerk
14	0.74		0.48		
15	0.20		0.03		
16	0.11		0.16		
17	0.27		0.02		

All values are in $\mu\text{g Pb/m}^3$

+ The values are means of two samplings under identical conditions (cf. table "identical instruments")

Table 7: Familiarity with Analytical Techniques (continued)

Site: on the roof of a building (12 m) in a residential area.

Sample N°	Sampled with				Sampling Place
	Glass fiber		Millipore		
	Analyzed in				
Berlin ⁺	Paris ⁺⁺	Berlin ⁺	Paris ⁺⁺		
83 OC	2.63	1.24	4.34	3.41 (I)	Berlin Amerika- haus
84 OC	2.72	1.27			
85 OC	2.07	1.09	3.07	2.36 (II)	
86 OC	1.86	1.18			
87 OC	1.44	1.15	2.12	2.15 (III)	
88 OC	1.60	0.90			
89 OC	0.95	0.83	3.19	1.31 (IV)	
90 OC	1.61	0.88			
91 OC	1.27	0.75	2.07	2.20 (V)	
92 OC	1.26	0.72			
93 OC	1.28	1.06	3.16	2.62 (VI)	
94 OC	1.29	1.20			
95 OC	2.33	1.68	2.30	1.62 (VII)	
96 OC	2.31	1.56			
97 OC	1.91	2.42	2.25	1.88 (VIII)	
98 OC	4.95	2.27			
99 OC	1.75	0.83	2.02	1.47 (IX)	
100 OC	1.38	0.83			
101 OC	1.85	1.17	2.12	1.42 (X)	
102 OC	1.85	1.20			

+ By AAS with flame

++ By AAS flameless

All values are in $\mu\text{g Pb/m}^3$

Table 8: Familiarity with Analytical Techniques

Site: very busy road but large; the filters were placed
1.0 m to 10 m distance from the traffic.

Sample	LVS ₁		LVS ₂	
	M ³	/ug Pb/m ³	M ³	/ug Pb/m ³
A	4.453	0.43	5.889	0.39
B	1.521	0.64	1.974	0.64
C	1.031	0.38	1.323	0.37
E	4.659	0.48	6.007	0.43
F	1.510	0.52	1.930	0.38
G	1.533	0.31	1.967	0.31
H	1.550	0.86	1.985	0.77
I	1.565	0.68	1.974	0.68

$$N_I = N_{II} = 8$$

$$\bar{x}_I = 0.537 \pm 0.180$$

$$\bar{x}_{II} = 0.496 \pm 0.173$$

(Student) t exp. = 0,47

The difference between \bar{x}_I and \bar{x}_{II} is not significant

Table 9: Identical Instruments (LVS)

18 m above ground level two LVS "Millipore" placed side by side for a 24h sampling in Chatenay-Malaby (residential site)

Sample	LVS ₁		LVS ₂	
	M ³	/ug Pb/m ³	M ³	/ug Pb/m ³
A	1.62	1.70	1.881	1.42
B	1.827	1.78	2.04	1.63
C	1.761	1.56	1.979	1.37
D	2.356	1.23	2.631	1.21
E	1.67	1.81	1.923	1.61
F	1.622	2.25	1.873	2.23

$$N_I = N_{II} = 6$$

$$\bar{x}_I = 1.72 \pm 0.334$$

$$\bar{x}_{II} = 1.58 \pm 0.356$$

(Student) t exp = 0,70

The difference between \bar{x}_I and \bar{x}_{II} is not significant

Table 10: Identical Instruments (LVS)

Two LVS placed side by side 4 m above ground level in a canyon type street

Sample No.	HVS ₁	HVS ₂
1	0.23	0.42
2	0.42	0.11
3	0.33	0.50
4	0.17	0.21
5	0.65	1.38
6	0.81	0.44
7	0.19	0.19
8	0.54	0.12
9	0.19	0.19
10	0.28	0.17

Two HVS placed side by side 1.5 m above ground level in the entrance of the institute far from the traffic in a residential area

1	0.44	0.50
2	0.27	0.30
3	0.33	0.26
4	0.10	0.13
5	0.18	0.19
6	0.17	0.17
7	0.21	0.18
8	0.22	0.24
9	0.22	0.14
10	0.24	0.30
11	0.39	0.36
12	0.12	0.11
13	0.29	0.30
14	0.78	0.69
15	0.17	0.23
16	0.11	0.11
17	0.25	0.28

All values are in $\mu\text{g Pb/m}^3$

Two HVS placed side by side on the roof of a building (12 m) in a residential area

Table 11 : Identical instruments (HVS)

Sample No.	HVS ₁ Pb ¹	Sample No.	HVS ₂ Pb ²
61 OC	2.81	62 OC	2.73
63 OC	3.25	64 OC	2.58
65 OC	4.11	66 OC	-
67 OC	2.30	68 OC	3.06
69 OC	3.81	70 OC	3.17
71 OC	-	72 OC	1.31
73 OC	1.53	74 OC	2.11
75 OC	4.12	76 OC	4.91
77 OC	5.33	78 OC	1.85
79 OC	3.84	80 OC	4.63
81 OC	3.31	82 OC	3.36

two filters HVS placed side by side in a tunnel, 1.5 m above ground level and 1 m from the traffic.

83 OC	2.63	84 OC	2.72
85 OC	2.07	86 OC	1.86
87 OC	1.44	88 OC	1.60
98 OC	0.95	90 OC	1.61
91 OC	1.27	92 OC	1.26
93 OC	1.28	94 OC	1.29
95 OC	2.33	96 OC	2.31
97 OC	1.91	98 OC	4.95
99 OC	1.75	100 OC	1.38
101 OC	1.85	102 OC	1.85

two filters placed side by side in a very busy road, at 1.0 m to 10 m distance from traffic

All values are in $\mu\text{g Pb/m}^3$

Table 12 : Identical instruments HVS

DESCRIPTION OF SITESSite A

4hr The samplers were placed about 3 m from a motorway-crossing with high traffic density, The filters were placed at a height of about 2 m.

24hr Rural zone about 200 m from the next motorway. The filters were placed 2 m above ground level

Site B

4hr Very busy road near the centre of the city. The samplers were placed 2 m above street level with 2 m of distance from the traffic.

24hr Public park. The filters were placed 1.5 m above ground level

Site C

4hr Busy road in the city. Filters were placed 4 - 5 m above ground level, distance to traffic: 4 m.

24hr Residential zone, samplers were placed 4 m above ground level.

Site D

4hr Very busy road near the centre of the city. Filters were placed 5 m above street level, near a traffic light.

24hr Typical urban residential area. The samplers were installed on the terrace of the institute at 10 m height, facing the gardens.

Site E

4hr Busy road. Distance to the traffic: 3 m. The filters were placed 1.5 m above ground level.

24hr At the rear of the Institute in a garden-like environment. Filters were placed approx. 1.5 m above ground level.

Site F

4hr Entrance of an institute where cars are stopping for control. The samplers were placed approx. 1 m near the road and about 60 cm above ground level.

24hr Near a small parking site, surrounded by forests. Filters were placed 60 cm above ground level.

Site G

4hr Very busy road near the centre of the city. Filters were placed 2 - 3 m above ground level and about 4 - 5 m from the traffic.

24hr Typical large city residential area. Samplers were placed at 15 m height over the space between large buildings.

TABLES, GRAPHS and DIAGRAMS FOR THE ENTIRE BODY MEASUREMENTS

- Tables 14, 15, 16, 17, 18, 19 and 20 list, for the samples taken in each of the urban centres, the results obtained by each of the 2 reference laboratories (HVS and LVS) and those obtained by the local laboratory.
- Graphs 1-8 show the concordance of results from the two reference laboratories for all samples taken and for each of the urban centres;
- Graph 9 shows the concordance of results from the two reference laboratories for all the 4-hour samplings;
- Graph 10 shows the concordance of results from the two reference laboratories for all the 24-hour samplings;
- Graphs 11-17 show the concordance of the LVS/local laboratory results for all samples taken and for each urban centre;
- Graph 18 shows the concordance of the LVS/local laboratory results for the 4-hour samplings;
- Graph 19 shows the concordance of the LVS/local laboratory results for the 24-hour samplings;
- Graphs 20-26 show the concordance of the HVS/local laboratory results for all samples taken and for each urban centre;
- Graph 27 shows the concordance of the HVS/local laboratory results for the 4-hour samplings;
- Graph 28 shows the concordance of the HVS/local laboratory results for the 24-hour samplings;
- Diagrams 1-10 comprise the cumulative frequency diagrams corresponding to the tables of results for the various urban centres, together with diagrams showing the results grouped under short and long-period samplings.

On each graph, the different points are represented on so:

x: Results for long time samplings

⊗ : Results for short time samplings.

Sample No.	Sampling time	Results ($\mu\text{g Pb/m}^3$)		
		Reference laboratories HVS	Reference laboratories LVS	Local laboratory
1	≈ 24 h	0.10	0.06	0.1
2		0.10	0.04	0.1
3		0.39	0.31	0.3
4		0.22	0.20	0.2
5		0.34	0.31	0.3
6		0.49	0.46	0.4
7		0.26	0.16	0.1
8		0.43	0.36	0.4
9		1.34	1.08	1.2
10		1.06	0.83	1.0
Mean		0.47	0.38	0.41
1	≈ 4 h	0.64	0.32	0.4
2		0.67	0.23	0.4
3		0.95	0.50	0.4
4		1.27	0.47	0.6
5		1.17	0.63	0.6
6		0.99	0.44	0.5
7		1.63	0.49	0.6
8		1.42	0.62	0.8
9		1.84	0.84	1.3
10		1.74	0.39	0.7
Mean		1.23	0.49	0.63

Table 14 : Results obtained by "Reference laboratories"
and local laboratory for the town A

Sample No.	Sampling time	Results ($\mu\text{g Pb}/\text{m}^3$)			
		Reference laboratories		Local laboratory	
		HVS AAS	X-Ray*	LVS	
1	≈ 4 h	1.48	1.01	1.46	1.40
2		1.01	0.71	0.98	3.1
3		0.83	0.47	0.62	0.7
4		1.11	0.76	0.71	0.8
5		4.40	3.37	3.5	4.3
6		2.31	1.80	1.99	2.1
7		5.23	4.16	4.33	5.5
8		1.77	1.11	1.91	1.5
9		2.00	1.55	1.41	1.9
10		1.14	0.72	0.71	0.8
Mean		2.13		1.76	2.21
11	≈ 24 h (except x)	1.68	0.56	0.58	0.6**
12		0.47	0.40	0.75	
13		0.54	0.44	0.45	
14		1.14	0.82	0.68	
15		0.68	0.75	0.93	
16		1.58	1.23	1.34	
17		0.73	0.62	0.56	
18		1.05	0.84	0.68	
19		1.00	0.70	0.62	
20		0.79	0.66	0.58	
21 x		1.10	0.70	1.07	1.00**
Mean		0.98		0.75	

Remarks : *-these values have not been used for graphical or numerical evaluation .

**--these values have not been used for numerical evaluation .

Table 15: Results obtained by "Reference laboratories "
and local laboratory for town B .

Sample No.	Sampling time	Results ($\mu\text{g Pb /m}^3$)		
		Reference laboratories		Local laboratory
		HVS	LVS	
A	\approx 24 h	0.46	0.47	0.52 *
B		0.40	0.28	0.29 *
C		0.35	0.26	
D		0.24	0.23	
E		0.22	0.23	
F		0.24	0.21	
G		1.16	0.82	0.80 *
H		0.18	0.20	0.20 *
I		0.22	0.30	
J		1.73	1.03	
K		0.54	0.40	
Mean		0.52	0.40	0.45
1	\approx 4 h	1.4	3.2	1.73
2		3.5	3.9	2.34
3		4.9	7.47	3.25
4		5.4	6.2	4.11
5		4.9	4.81	2.70
6		6.3	4.94	3.53
7		6.1	6.26	4.66
8		5.6	5.27	3.79
9		1.1	1.97	1.26
10		11.3	11.0	8.25
11	\approx 1 h	9.3	9.95	4.50
12		8.2	7.6	4.40
13		7.3	9.3	5.00
Mean		5.79	6.30	3.81

Remarks : * These values have not been used for numerical evaluation

Table 16 : Results obtained by "Reference laboratories " and local laboratory for town C.

Sample No.	Sampling time	Results ($\mu\text{g Pb} / \text{m}^3$)		
		Reference laboratories		Local laboratory
		HVS	LVS	
1	10 to 12 h	0.40	0.53	0.49
2		0.47	0.50	0.62
3		0.39	0.58	0.34
4		0.38	0.47	0.53
5		0.47	0.54	0.58
6		0.80	1.02	1.08
7		0.38	0.38	0.35
8		0.61	0.87	1.13
9		0.45	0.51	0.72
10		0.41	0.49	0.63
Mean		0.48	0.49	0.65
11	≈ 3 h	1.54	2.62	2.49
12		2.38	2.77	1.24
13		1.21	1.78	1.54
14		1.69	2.65	2.04
15		2.08	3.13	2.44
16		1.73	3.14	2.26
17		1.31	1.19	1.01
18		1.47	1.28	1.45
19		0.73	1.28	0.96
20		3.98	2.32	3.46
21		2.07	1.43	1.89
22		2.65	1.24	2.48
Mean		1.90	2.07	2.11
23	≈ 4 h		0.63	0.90
24			0.56	0.66
25			0.66	0.65
26			0.17	0.31
27			0.41	0.52
28			0.47	0.53
29			0.36	0.44
30			0.22	0.32
31			0.28	0.30
Mean 23 to 31			0.42	0.51
Mean 11 to 31			1.36	1.43

Table 17: Results obtained by "Reference laboratories " and local laboratory for town D .

Sample No.	Sampling time	Results ($\mu\text{g Pb} / \text{m}^3$)		
		Reference laboratories HVS	LVS	Local laboratory
1x	≈ 24 h (except x)	0.81	0.48	0.28
2x		1.03	0.90	0.16
3		0.56	0.50	0.22
4		0.61	0.39	0.75
5x		1.19	1.09	0.34
6		2.05	1.33	2.76
7		0.62	0.44	0.32
8		0.66	0.52	0.26
9		0.63	0.89	0.31
10		0.67	0.50	0.68
Mean		0.88	0.70	0.61
1 T x	≈ 3 h 30 (except x)	10.88	10.2	11.94
2 T x		3.04	2.7	2.30
3 T x		3.12	1.6	1.04
4 T		3.04	2.45	1.72
5 T		3.12	1.37	0.84
6 T		3.99	2.2	1.57
7 T		5.34	2.5	1.59
8 T		4.89	2.39	2.42
9 T		4.40	1.85	1.29
10 T		3.61	2.24	2.89
11 T		3.78	2.9	2.48
12 T		4.93	2.85	1.76
13 T		4.52	1.15	1.72
14 T		4.08	3.18	1.45
15 T		3.89	2.9	1.49
16 T		4.00	2.4	2.08
Mean 1 T, 14T-16T		5.71 **	4.78 **	2.41

Remarks : * Filters could not readily be dissolved ; the values
 ** have not been used for graphical or numerical evaluation .
 ** Mean of 1T , 14T , 15T and 16T only .

Table 18 : Results obtained by "Reference laboratories " and
local laboratory for town E .

Sample No.	Sampling time	Results ($\mu\text{g Pb/m}^3$)		
		Reference laboratories HVS	LVS	Local laboratory
1	≈ 4 h	3.78	2.39	1.83
2		2.87	2.62	1.61
3		4.86	1.06	2.30
4		3.48	2.31	1.37
5		4.16	2.25	2.30
6		4.07	3.03	2.43
7		6.02	6.61	2.06
8		2.47	2.22	1.86
9		4.52	2.89	1.63
10		4.68	3.77	1.55
Mean		4.09	2.92	1.89
11	≈ 24 h	0.56	0.44	0.53
12		1.54	1.21	0.95
13		1.48	1.10	0.83
14		1.95	1.44	0.40
15		0.08	0.04	0.50
16		0.52	0.38	0.38
17		0.59	0.39	0.46
18		0.57	0.40	0.40
19		0.85	0.69	0.72
20		0.19	0.68	0.25
Mean		0.83	0.68	0.54

Table 19 : Results obtained by "Reference laboratories "
and local laboratory for town F .

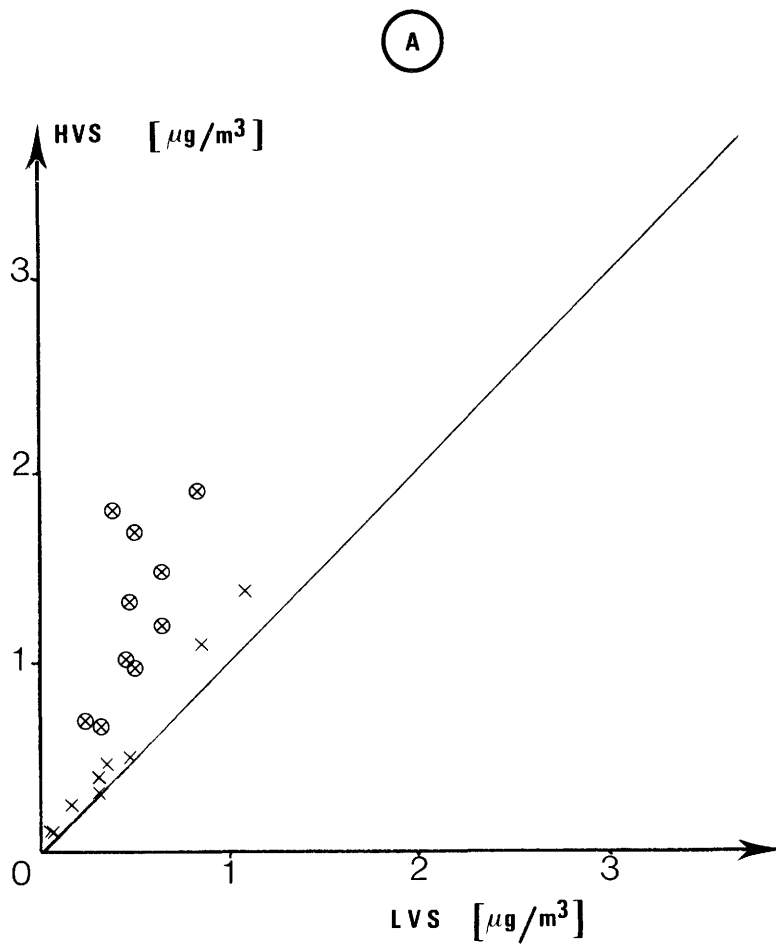
Sample No.	Sampling time	Results ($\mu\text{g Pb/m}^3$)			
		Reference laboratories		Local laboratory*	
		HVS	LVS	1 **	11 **
L 1	24 h	3.18 *	--	3.2 *	4.1
2	44 h	1.32	1.0	1.2	1.5
3	24 h	0.82	0.54	0.95	1.4
4	24 h	1.37	1.24	1.7	1.6
5	23 h	1.26	1.15	1.3	--
6	25 h	1.55	1.0	1.5	1.1
7	24 h	0.73	0.55	0.93	0.76
8	24 h	1.33	0.92	1.3	1.1
9	24 h	1.36	1.27	1.3	1.1
10	24 h	1.17	0.99	1.2	1.1
Mean		1.21	0.96	1.46	1.53
S 11	3 h	3.17	1.24	1.9	2.1
12	4 h	2.67	1.45	2.4	2.5
13	4 h	2.60	1.23	1.9	2.3
14	5 h 40	4.49	2.53	3.3	3.6
15	6 h 45	2.59	1.67	1.6	2.2
16	10 h 55	1.22	0.75	0.89	0.82
17	10 h 45	1.65	2.12	1.9	2.9
18	10 h 55	4.45	4.24	4.7	3.8
19	13 h 05	5.97	4.45	5.1	3.3
20	10. h 45	4.59	3.03	3.6	2.6
Mean		3.34	2.27	2.73	2.61

Remarks : * -These values have not been used for graphical or numerical evaluation .

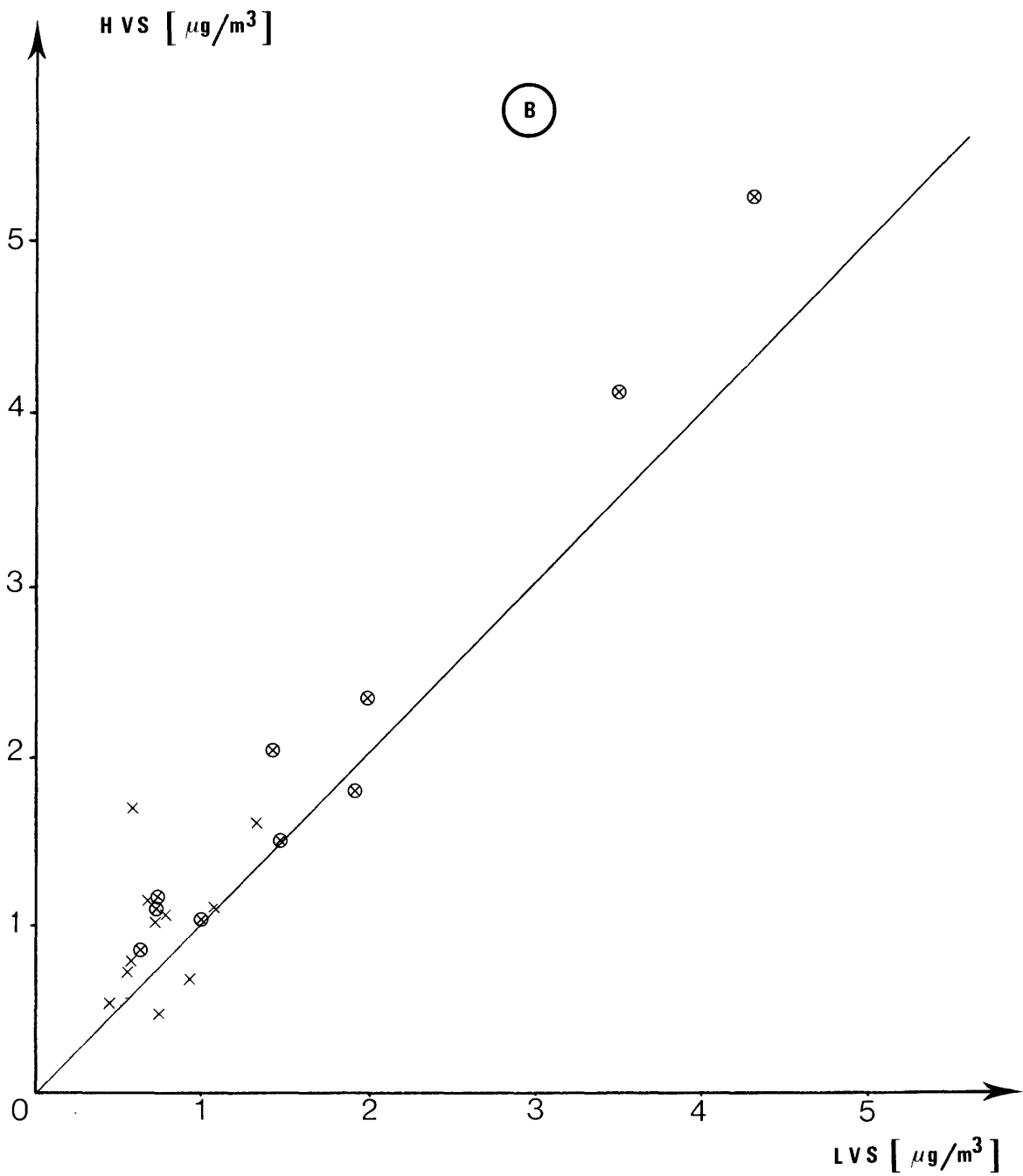
** -Millipore filters used for sampling .

*** -Filter tape used for sampling .

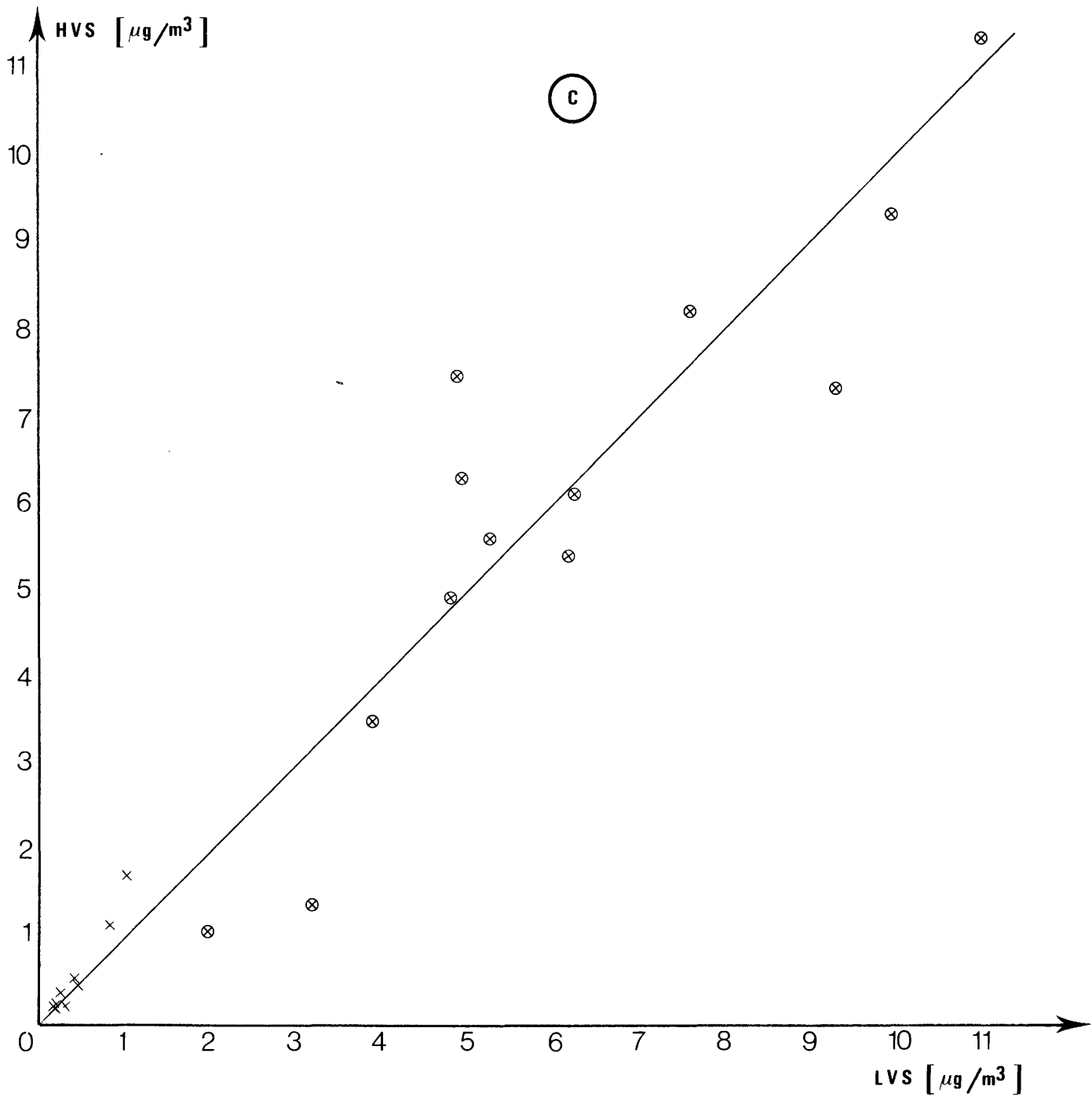
Table 20 : Results obtained by "Reference laboratories " and local laboratory for town G.



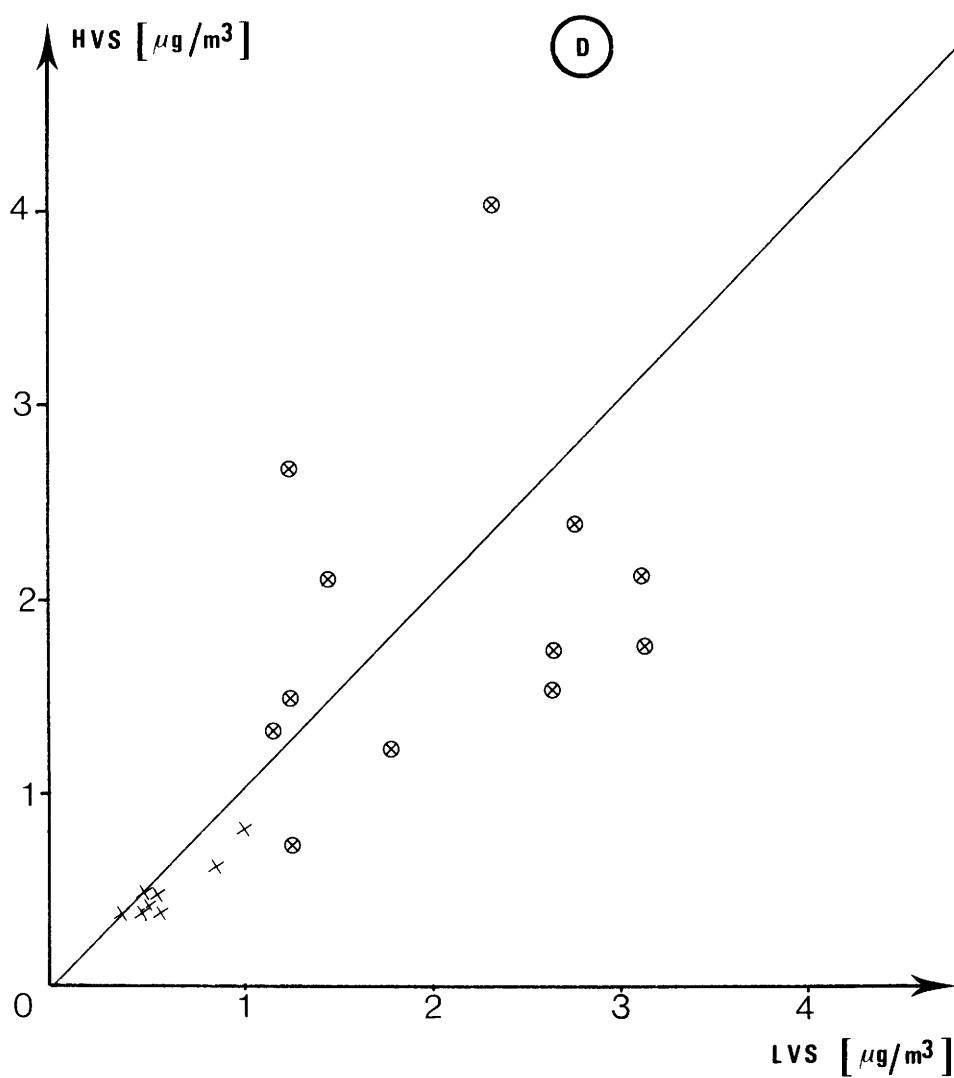
Graph 1: Results obtained by "reference laboratories" for town A



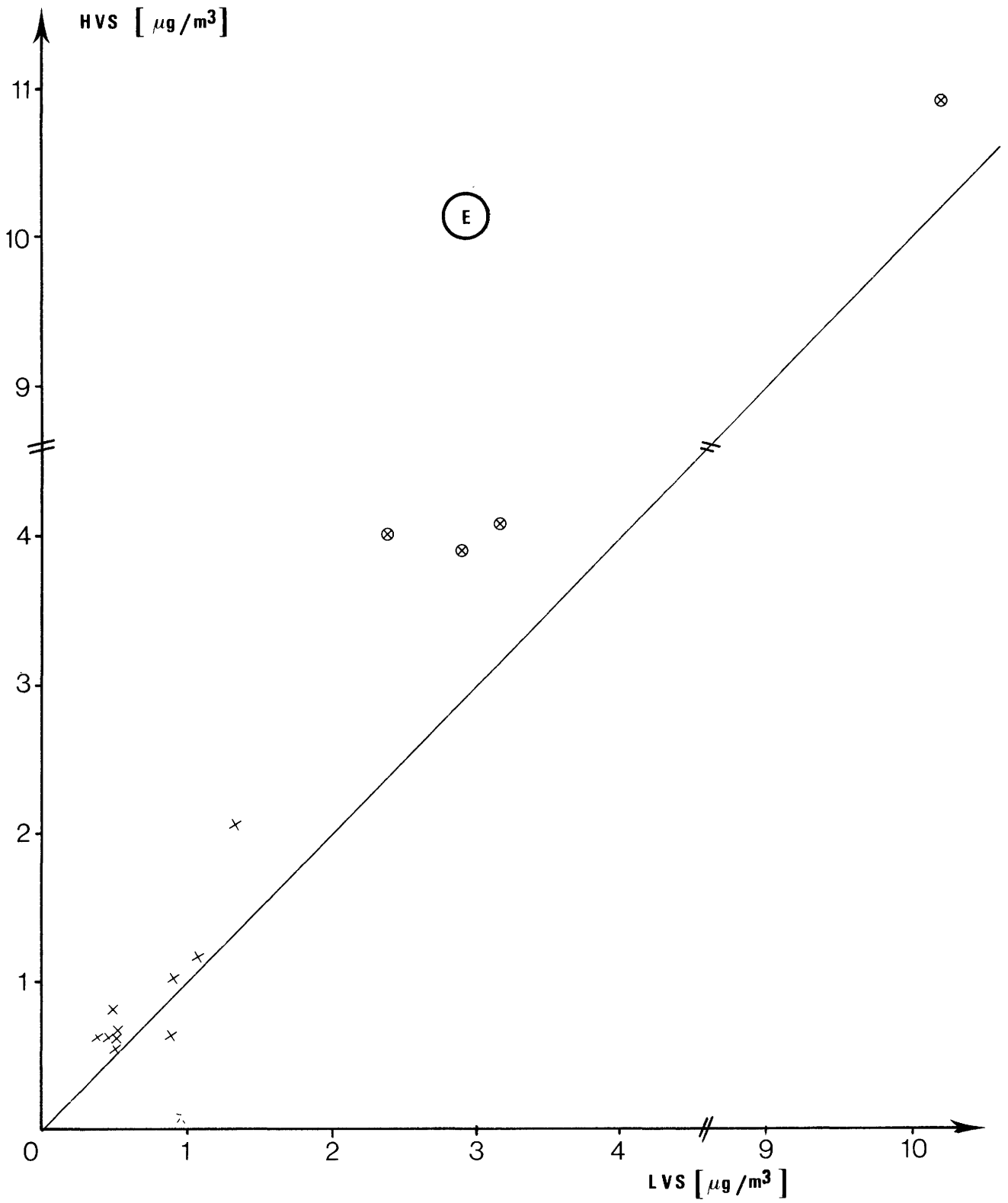
Graph 2: Results obtained by "reference laboratories" for town B



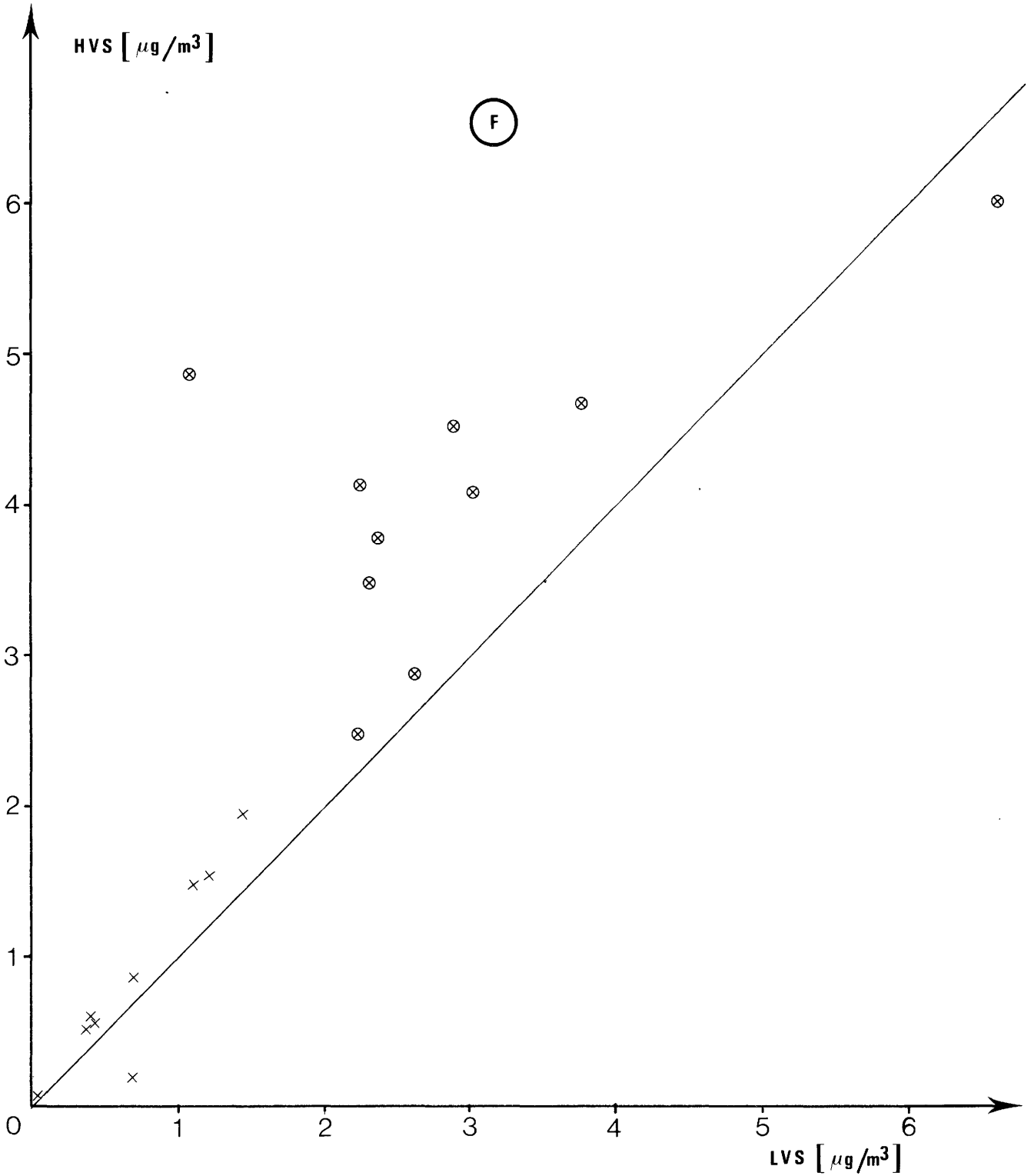
Graph 3: Results obtained by "reference laboratories" for town C



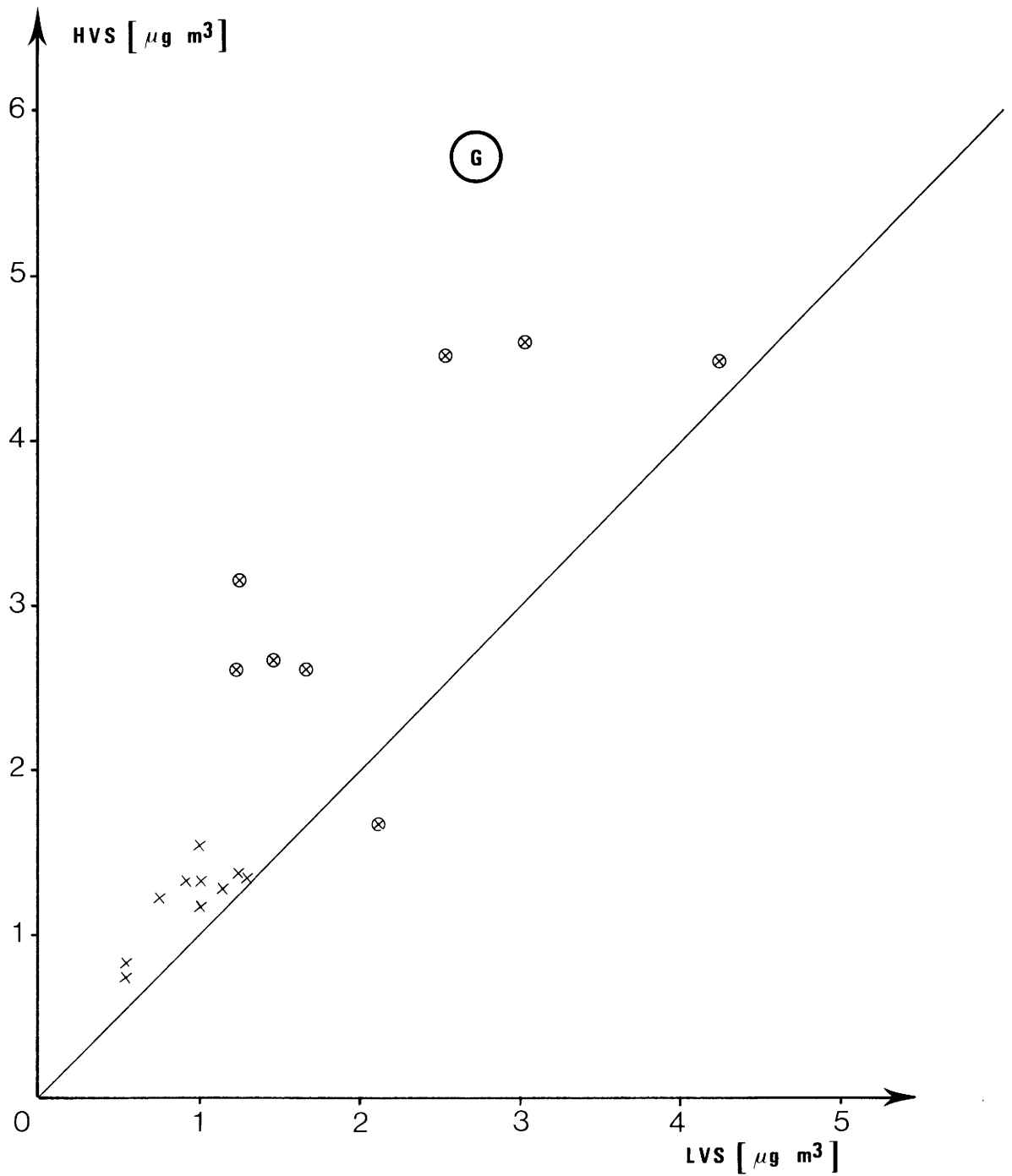
Graph 4: Results obtained by "reference laboratories" for town D



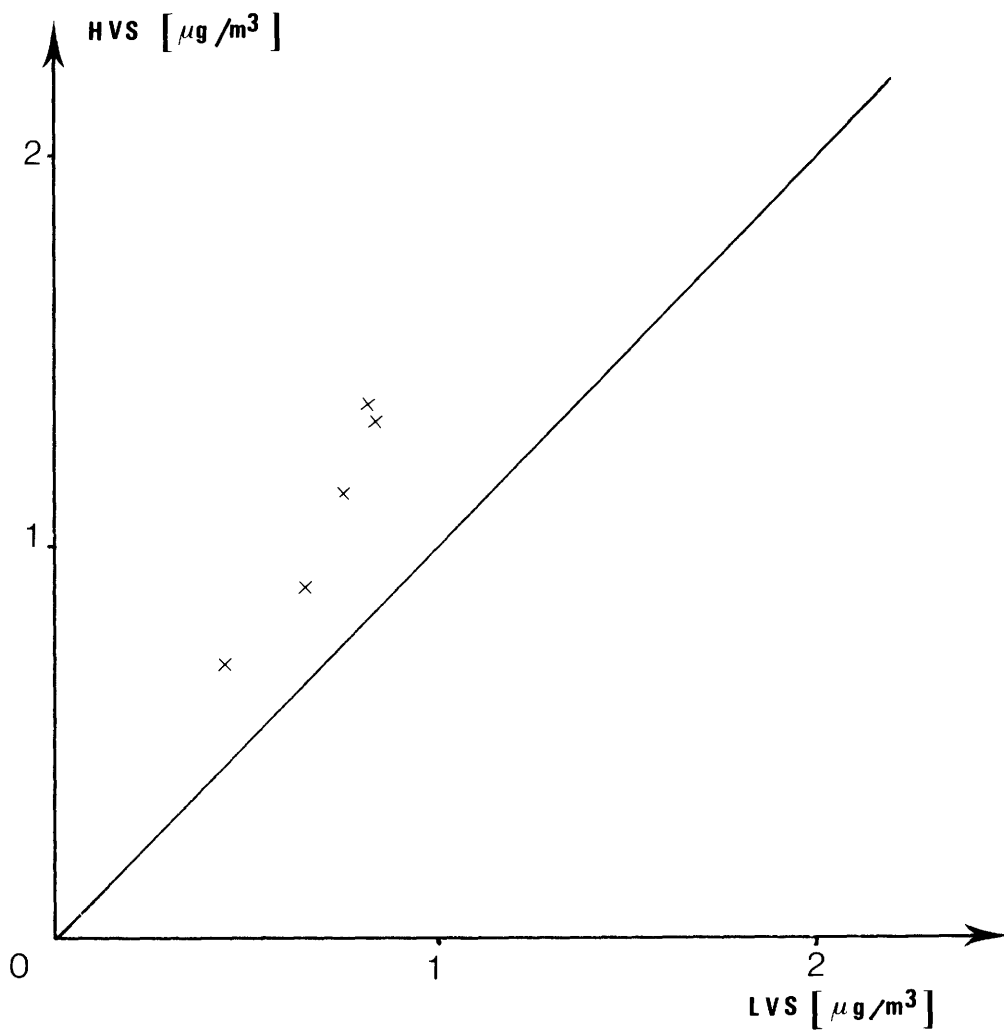
Graph 5: Results obtained by "reference laboratories" for town E



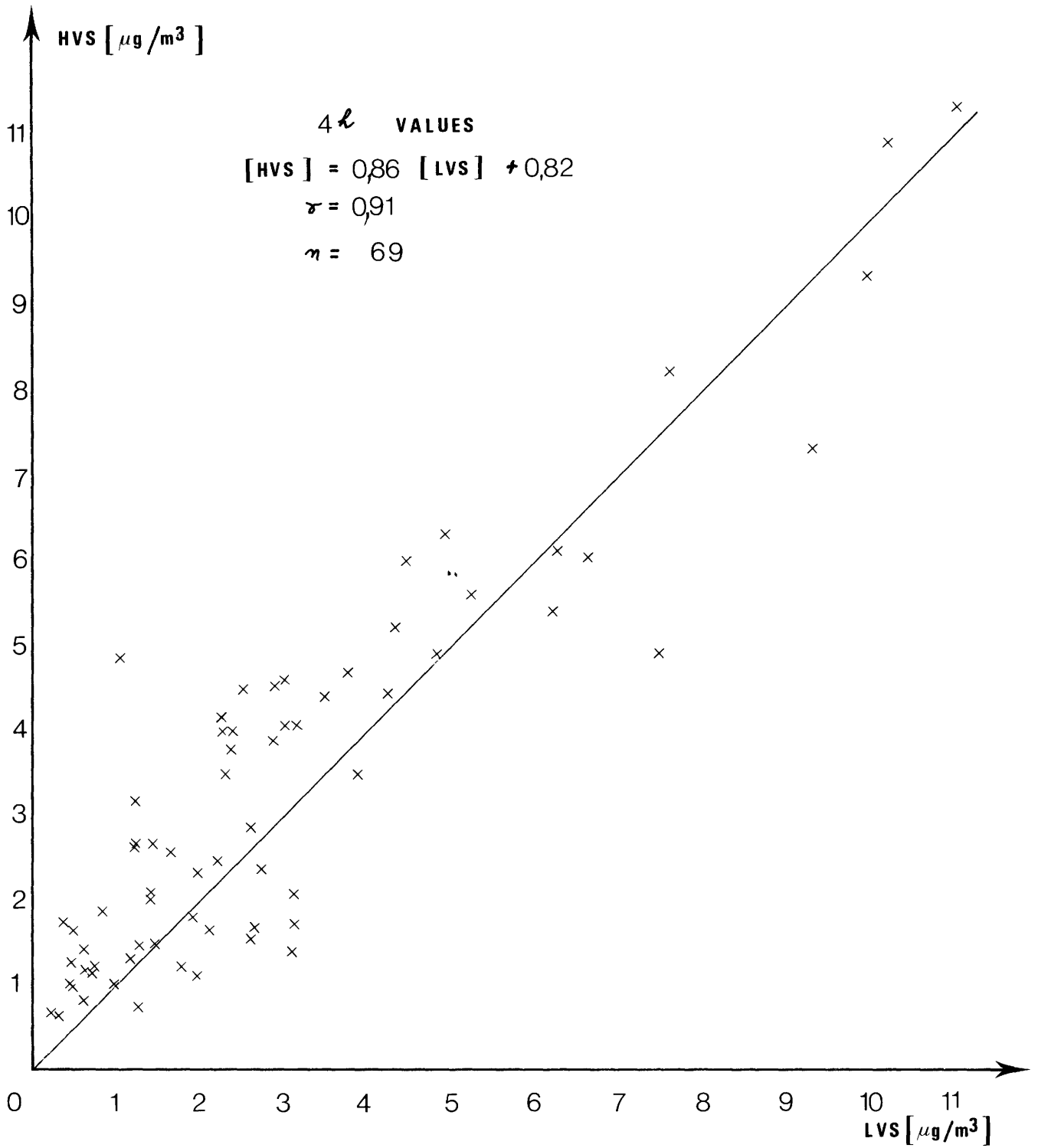
Graph 6: Results obtained by "reference laboratories" for town F



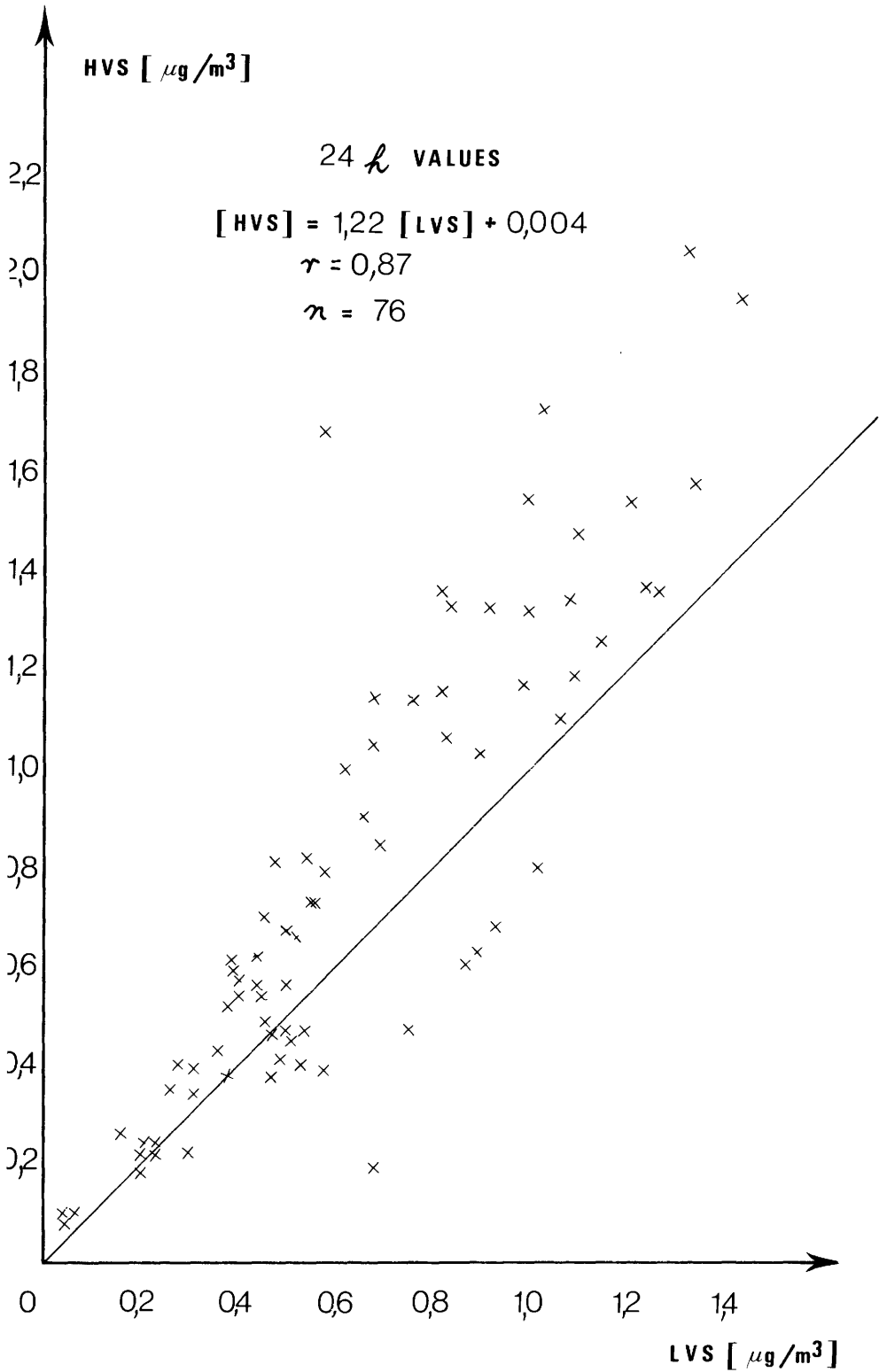
Graph 7: Results obtained by "reference laboratories" for town G



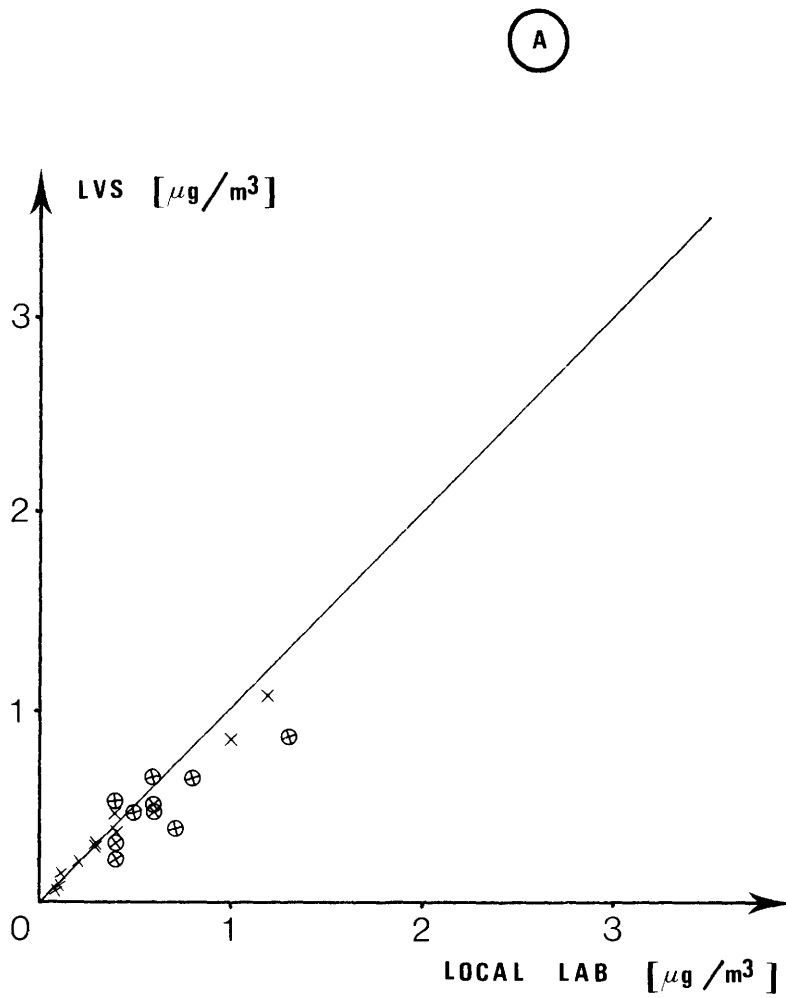
Graph 8: Results obtained by "reference laboratories" for Berlin



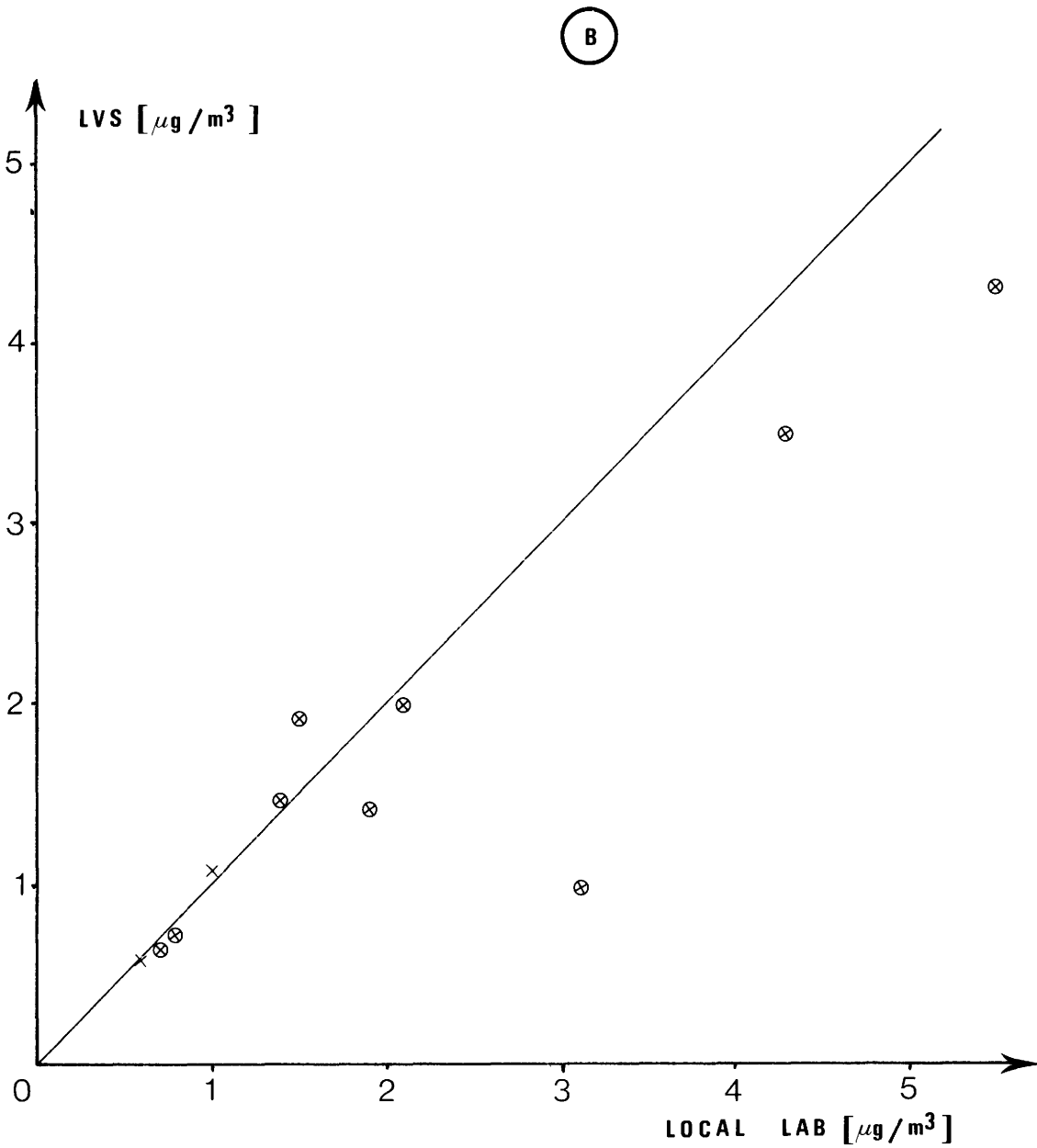
Graph 9: Results obtained by "reference laboratories" for all the 4 hour samplings



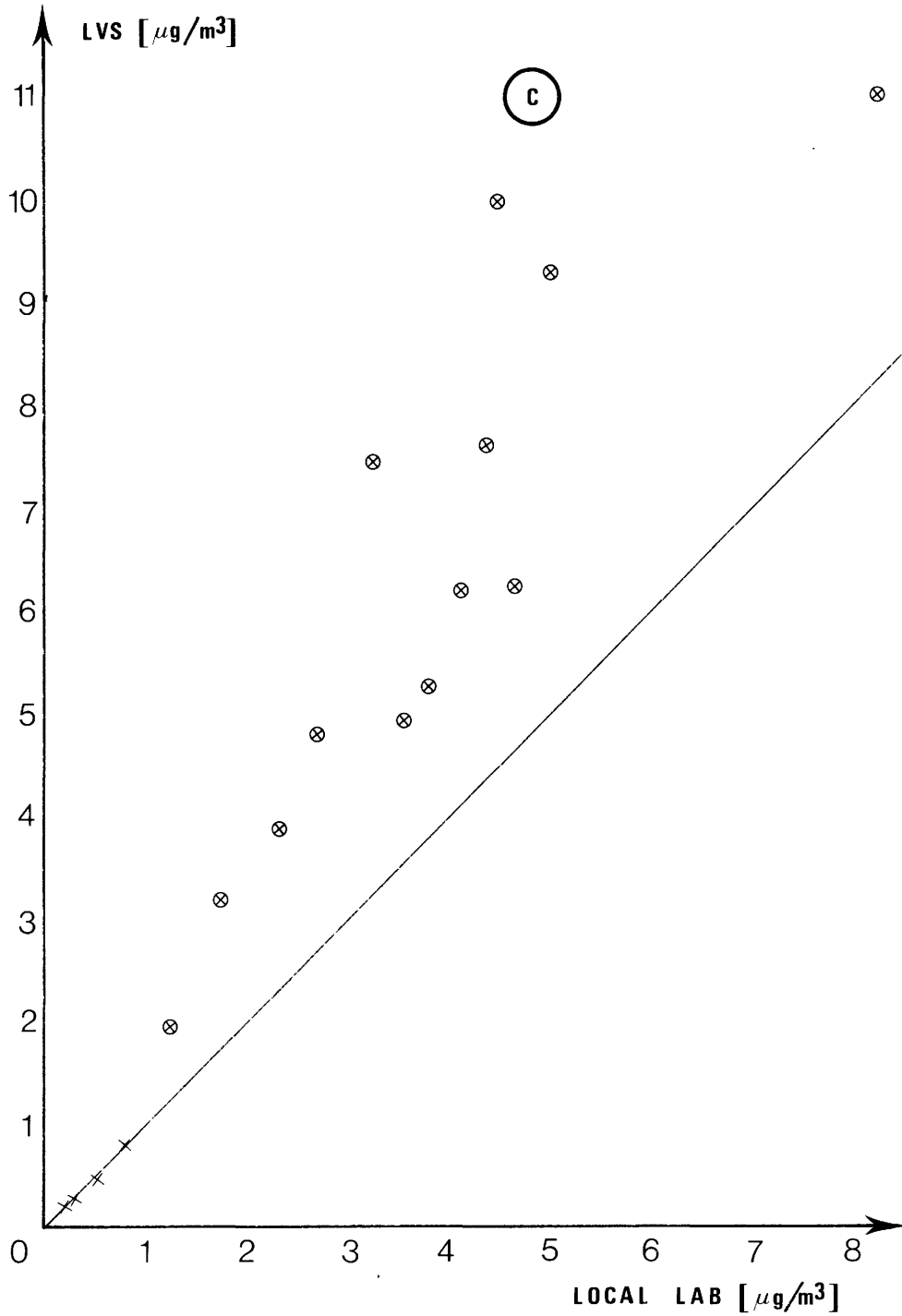
Graph 10: Results obtained by "reference laboratories" for all the 24 hour samplings



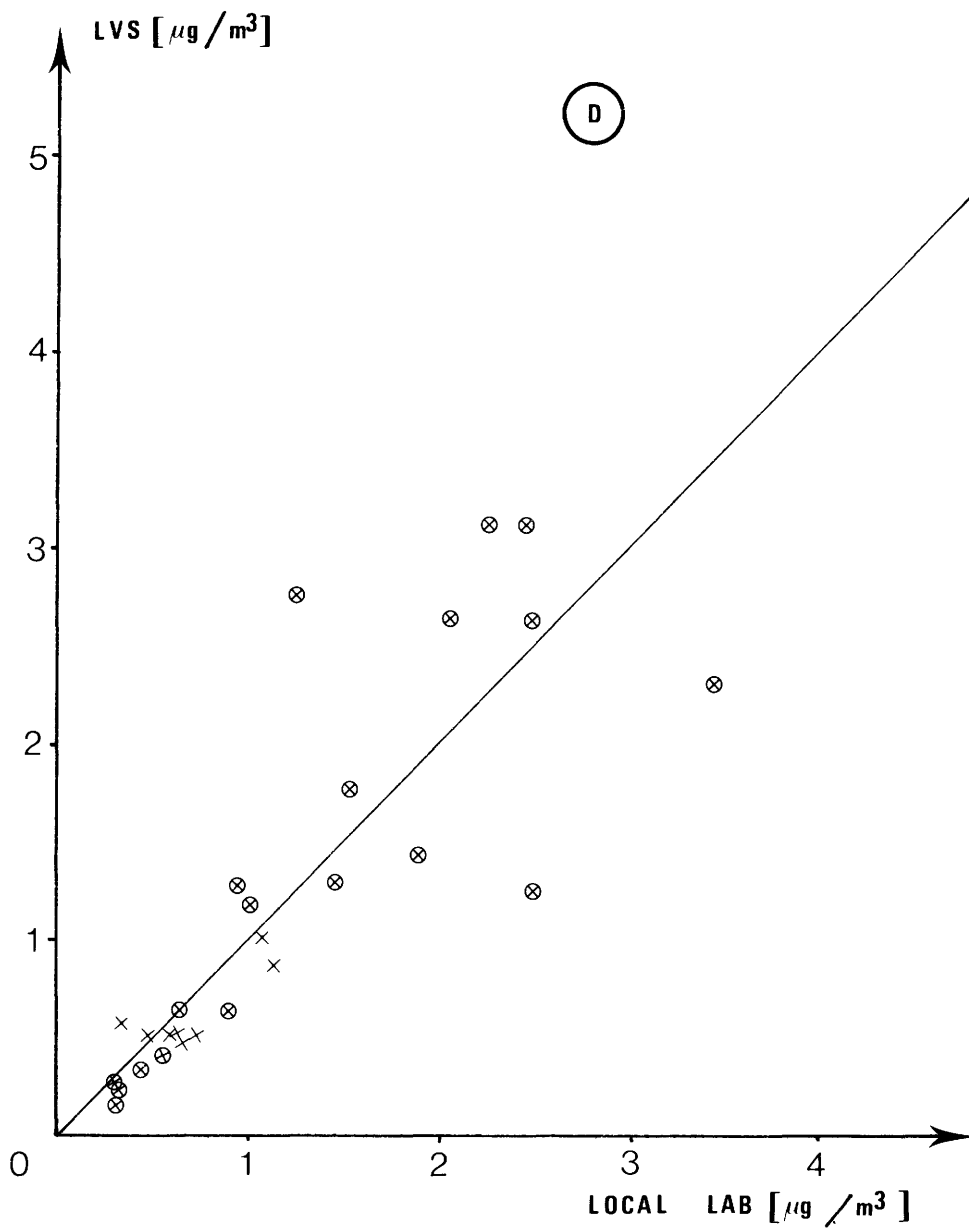
Graph 11: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using LVS method for town A



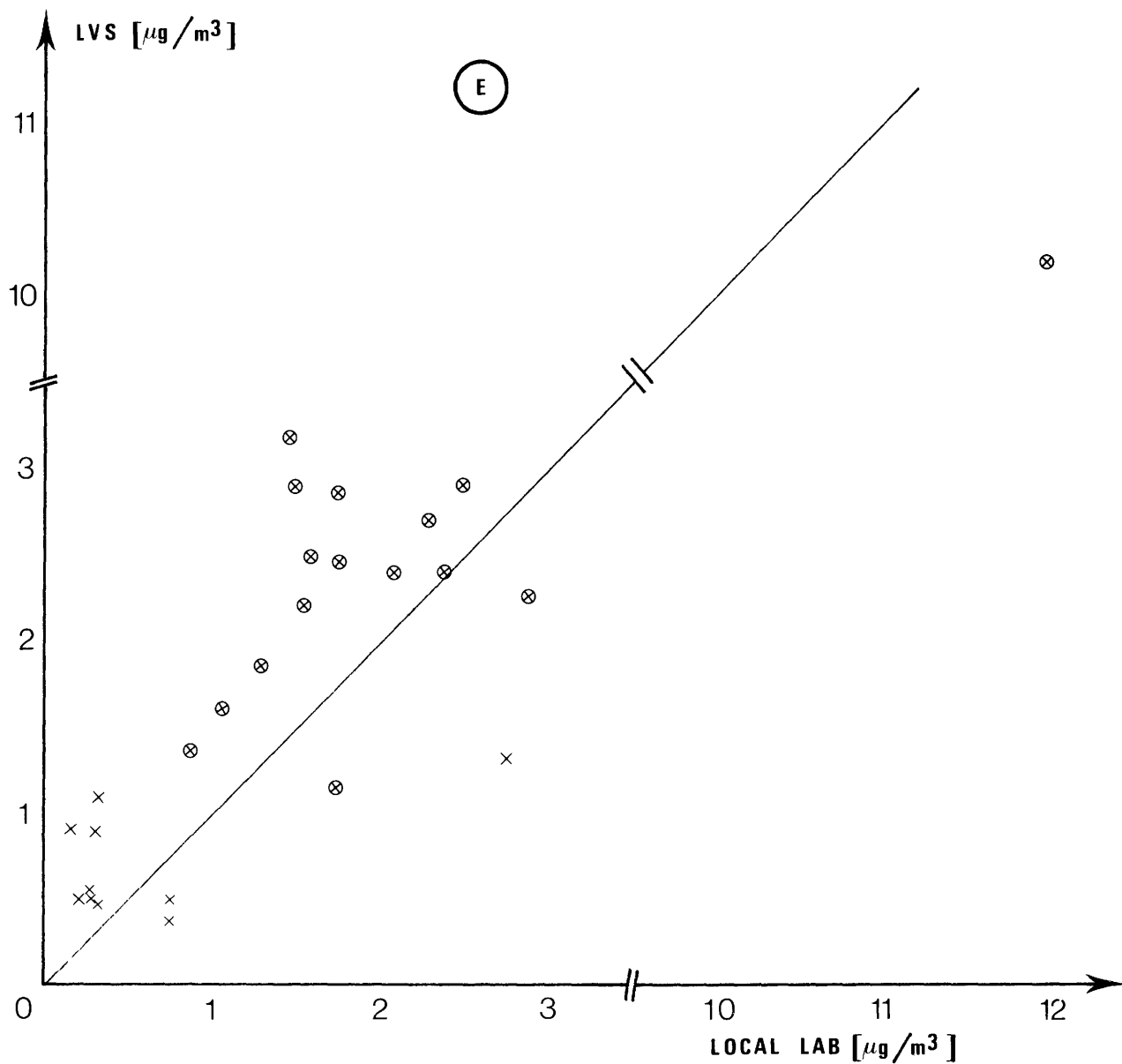
Graph 12: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using LVS method for Town B



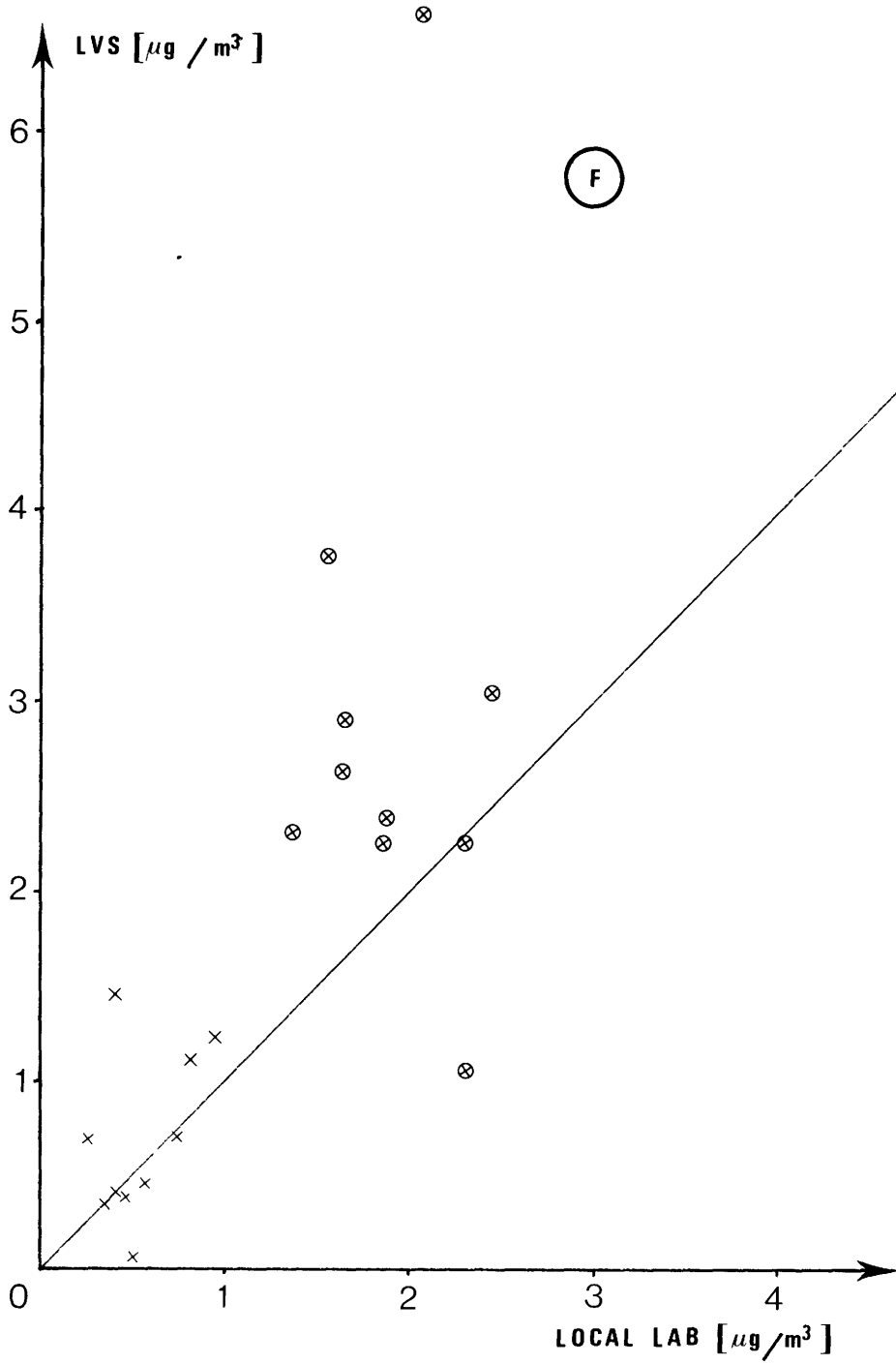
Graph 13: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using LVS method for town C



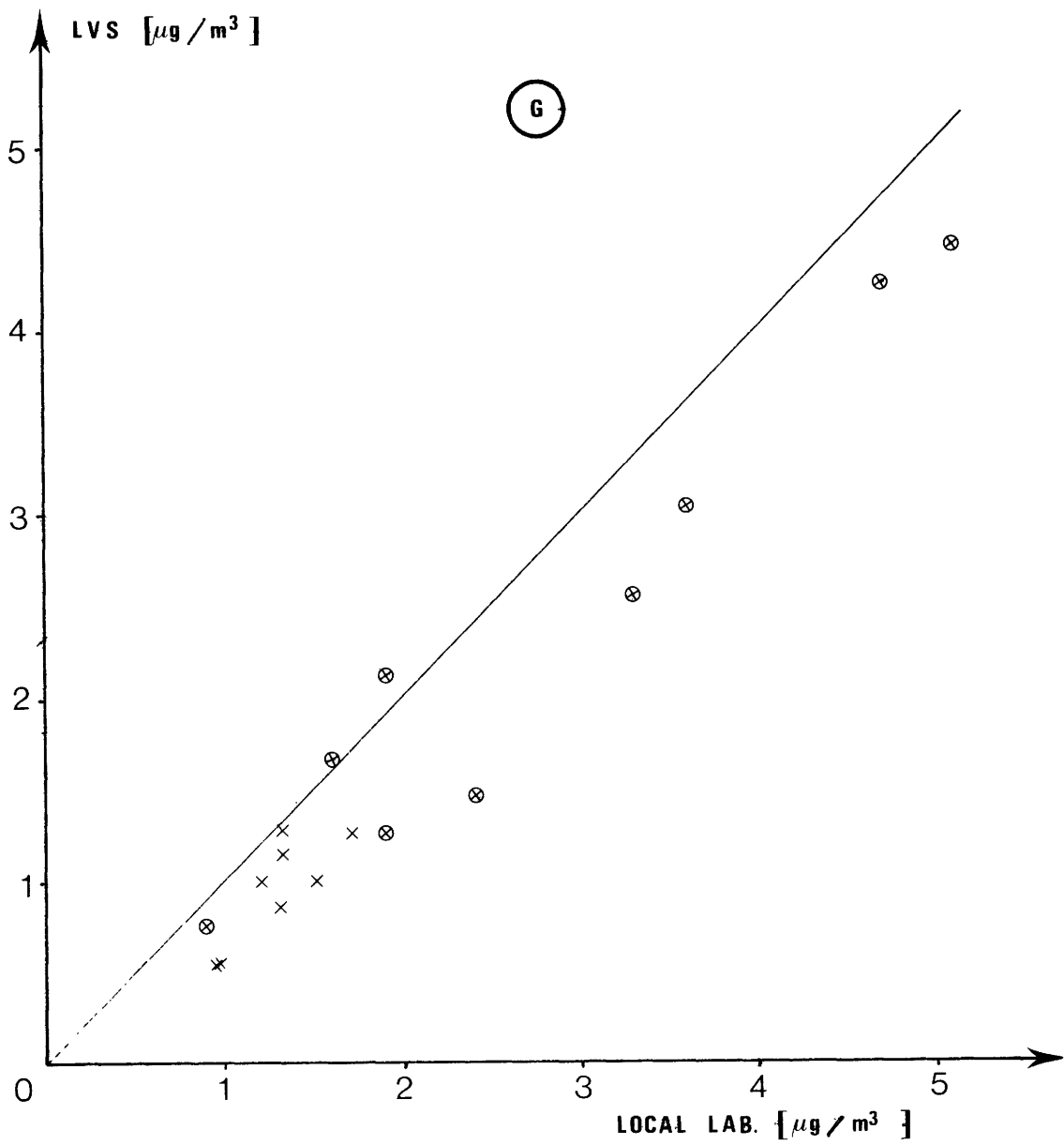
Graph 14: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using LVS method for town D



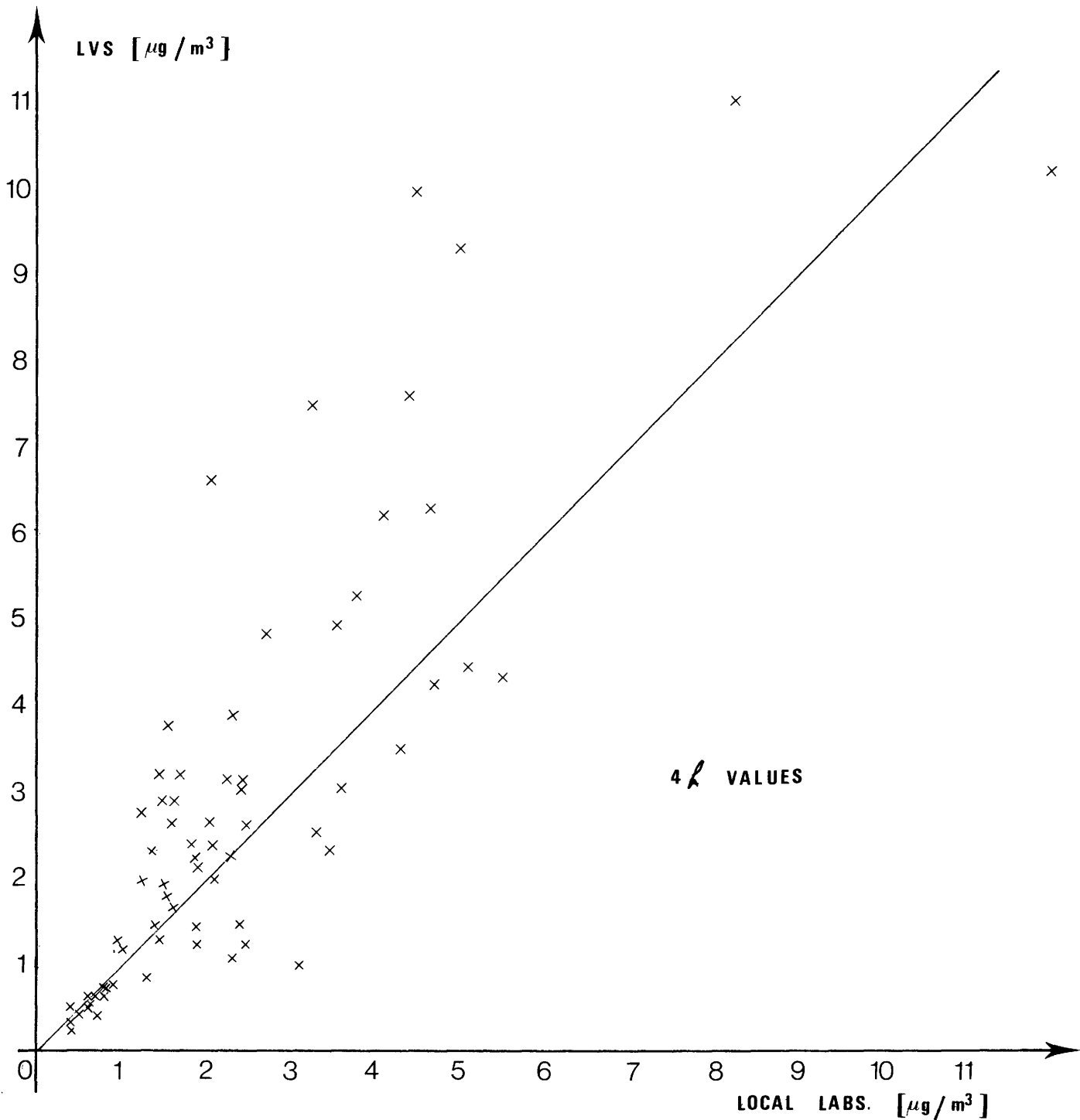
Graph 15: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using LVS method for town E



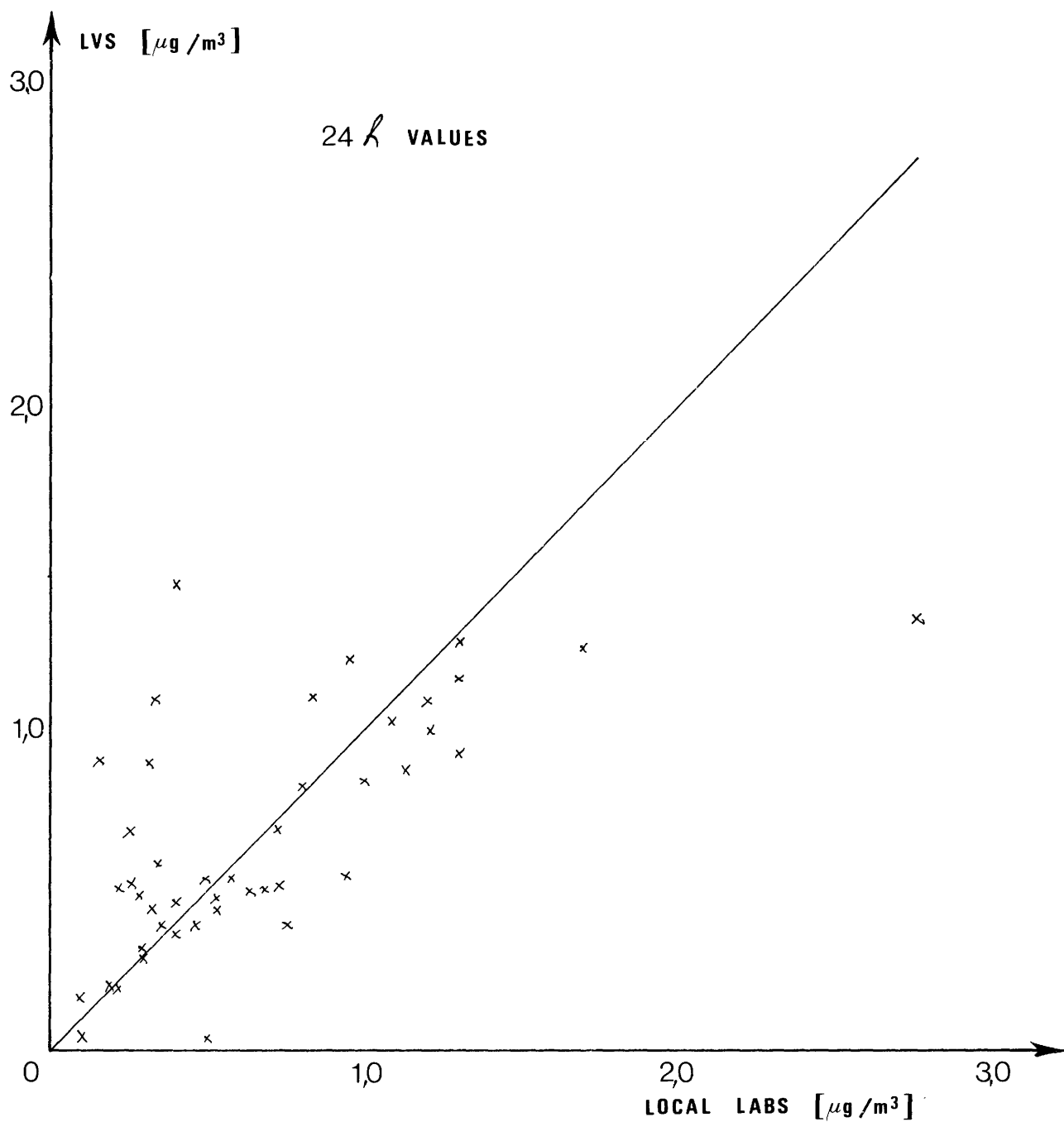
Graph 16: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using LVS method for town F



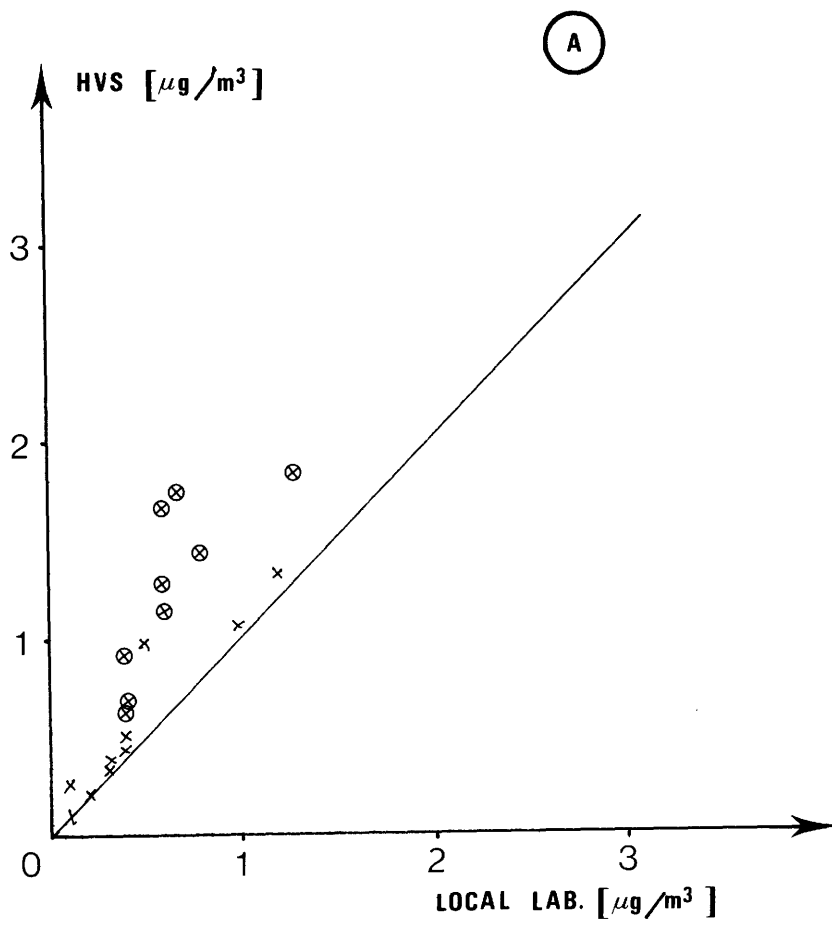
Graph 17: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using LVS method for town G



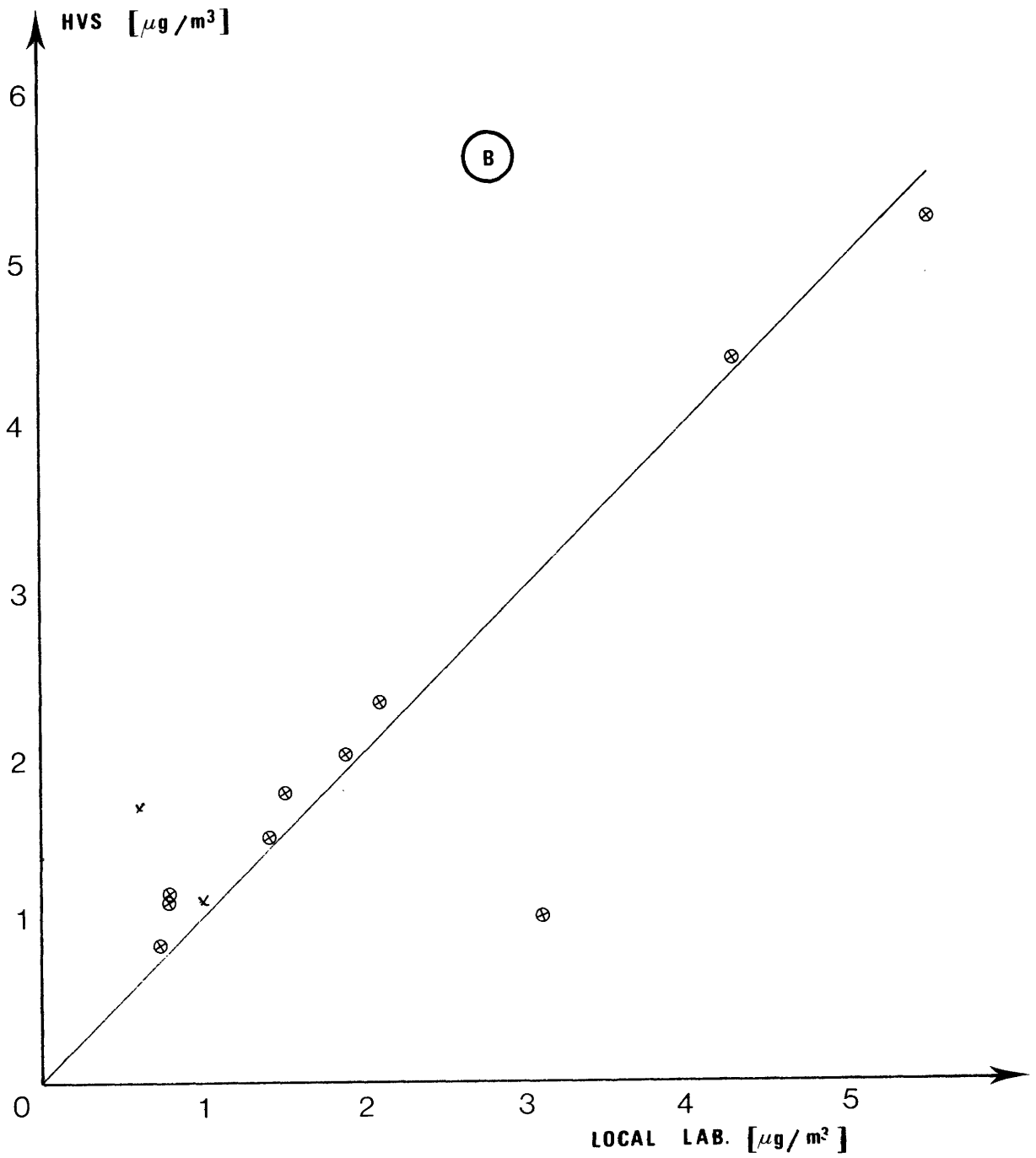
Graph 18: Results obtained by local laboratories and reference laboratory using LVS method for 4 hour samplings



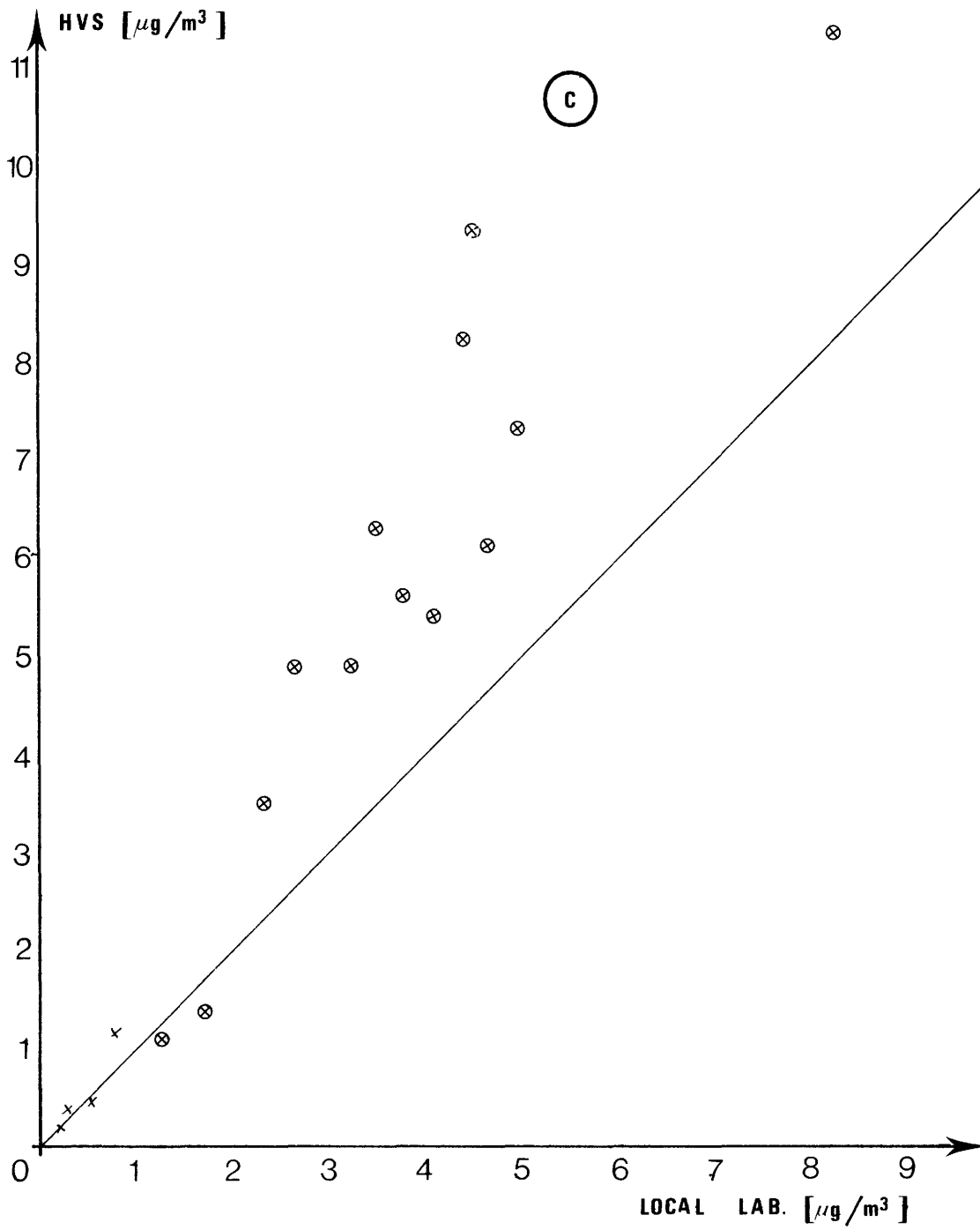
Graph 19: Results obtained by local laboratories and reference laboratory using LVS method for 24 hour sampling



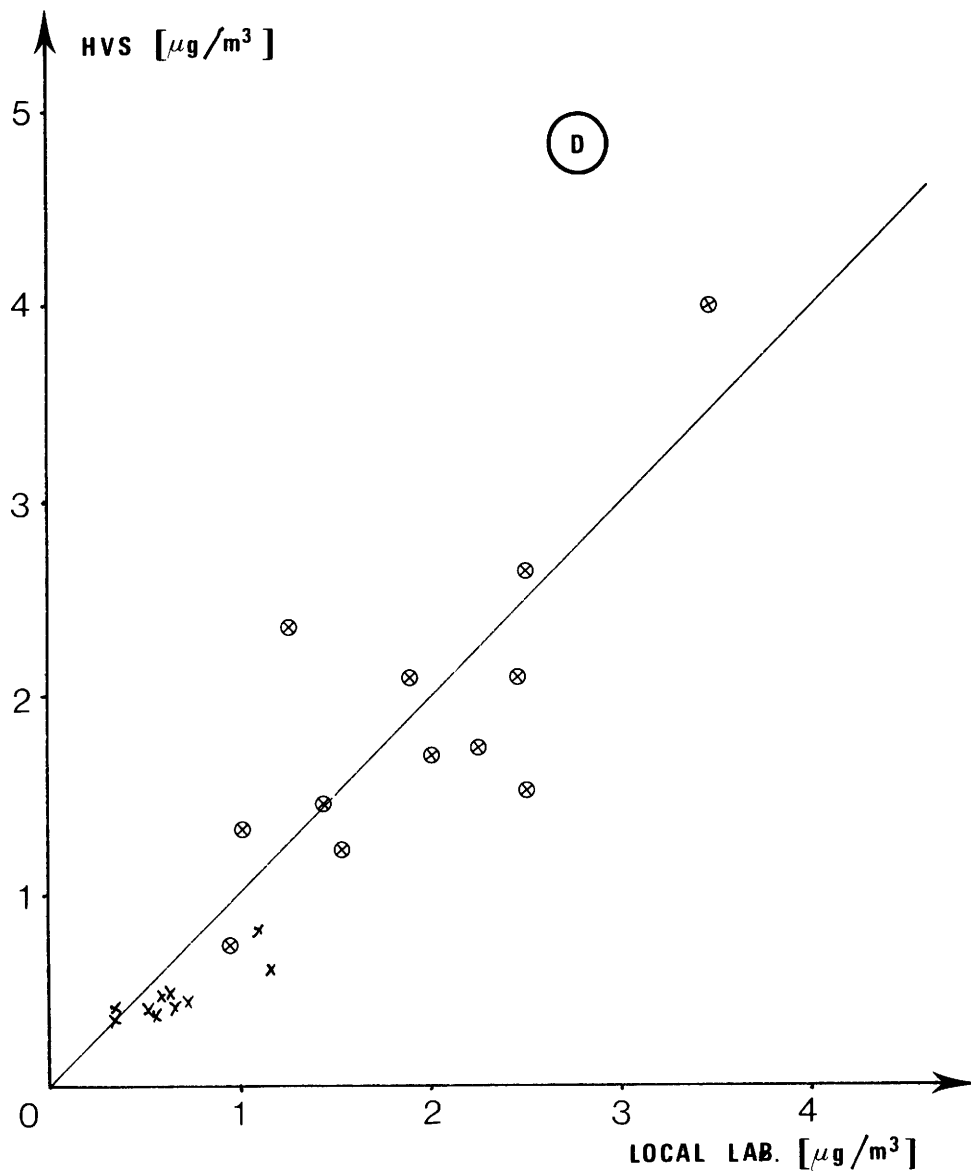
Graph 20: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using HVS method for town A



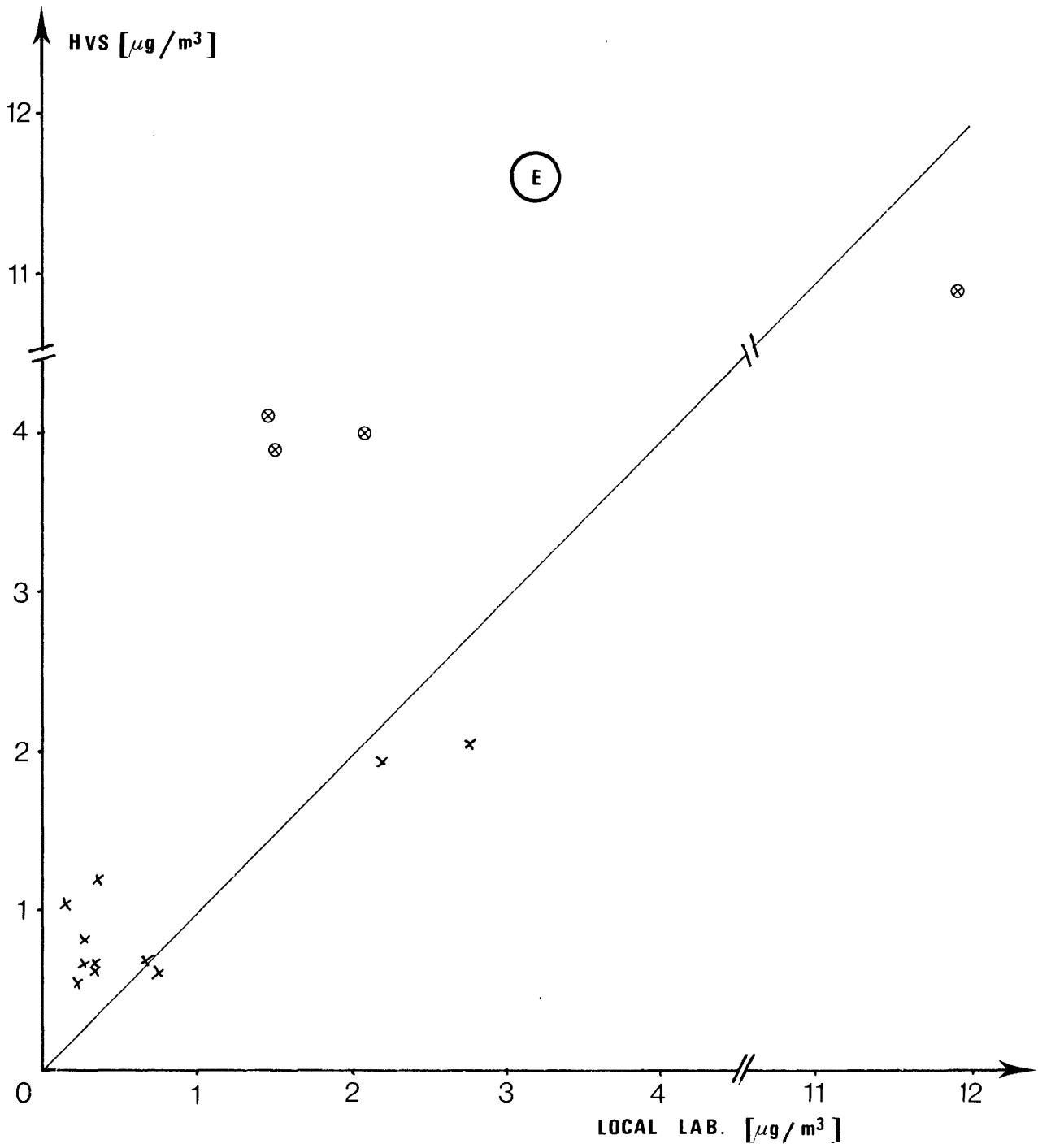
Graph 21: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using HVS method for town B



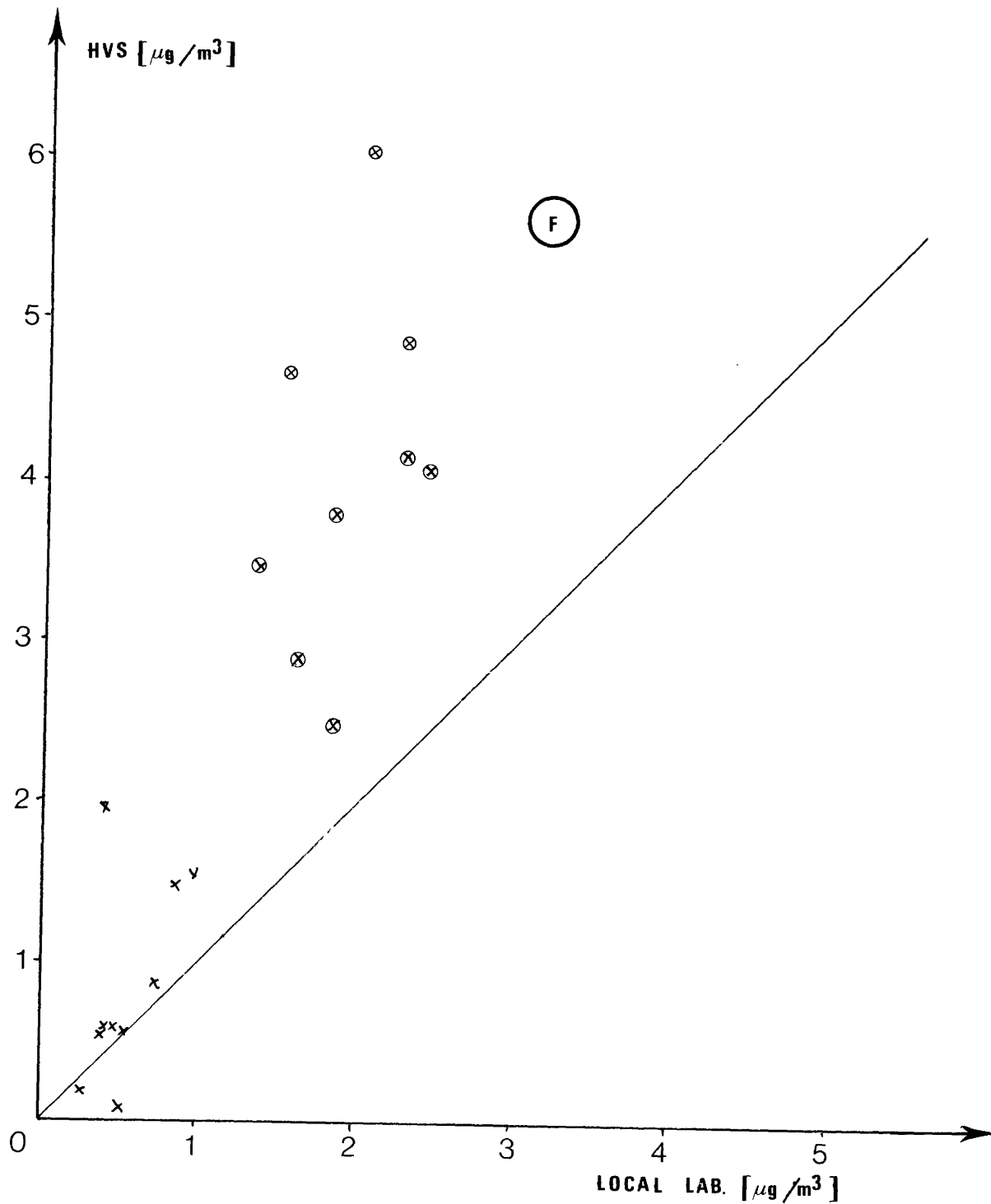
Graph 22: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using HVS method for town C



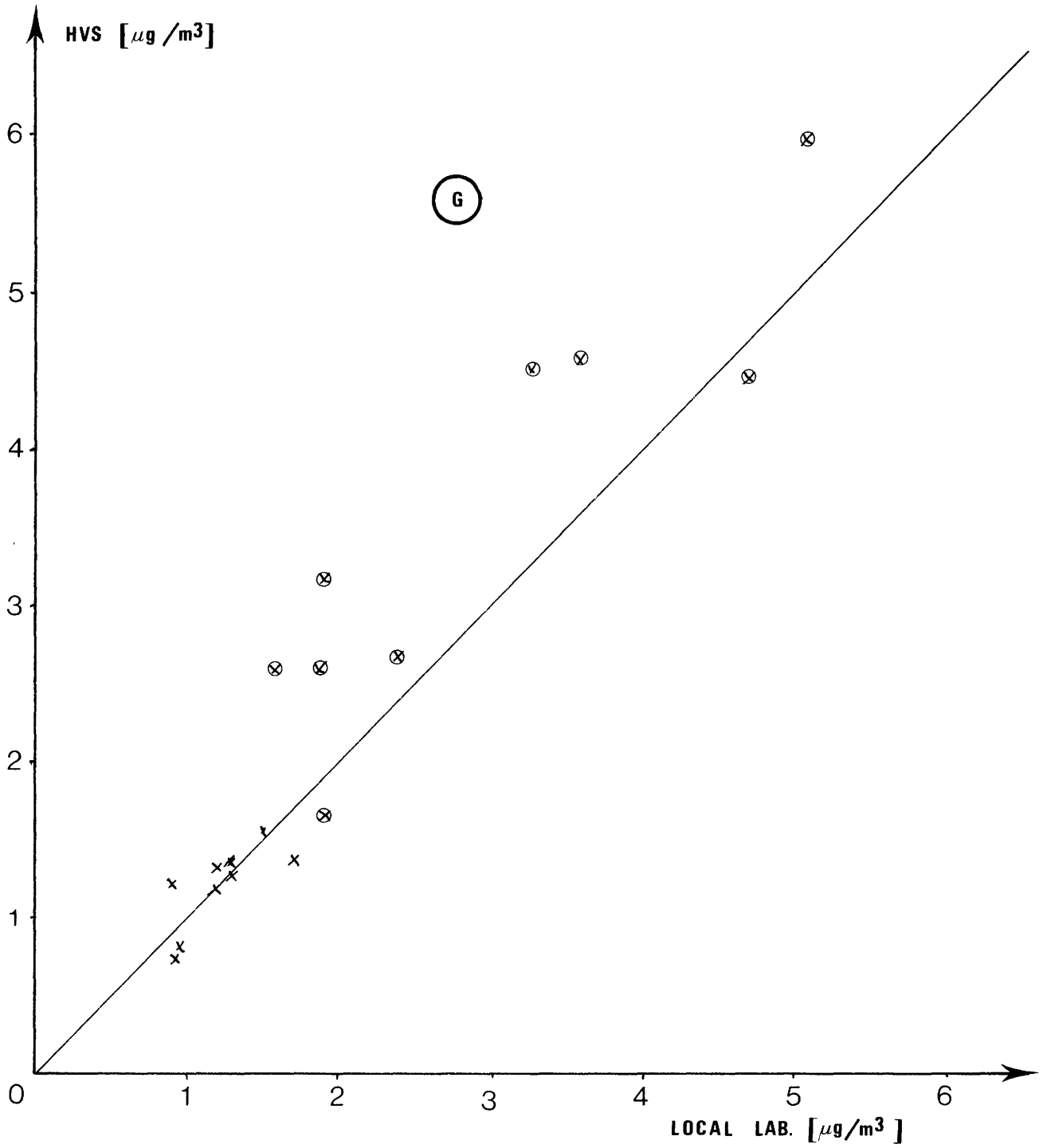
Graph 23: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using HVS method for town D



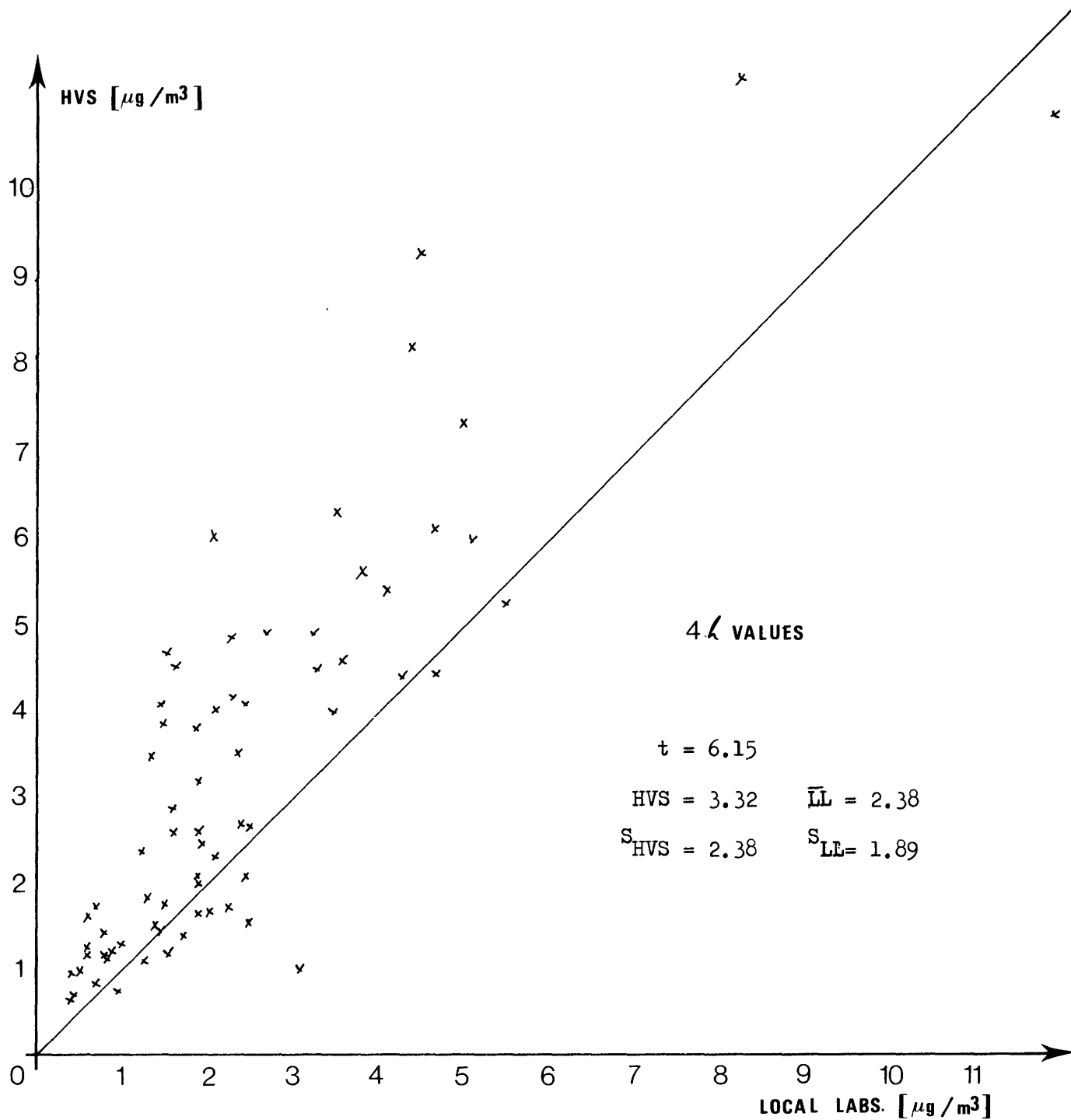
Graph 24: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using HVS method for town E



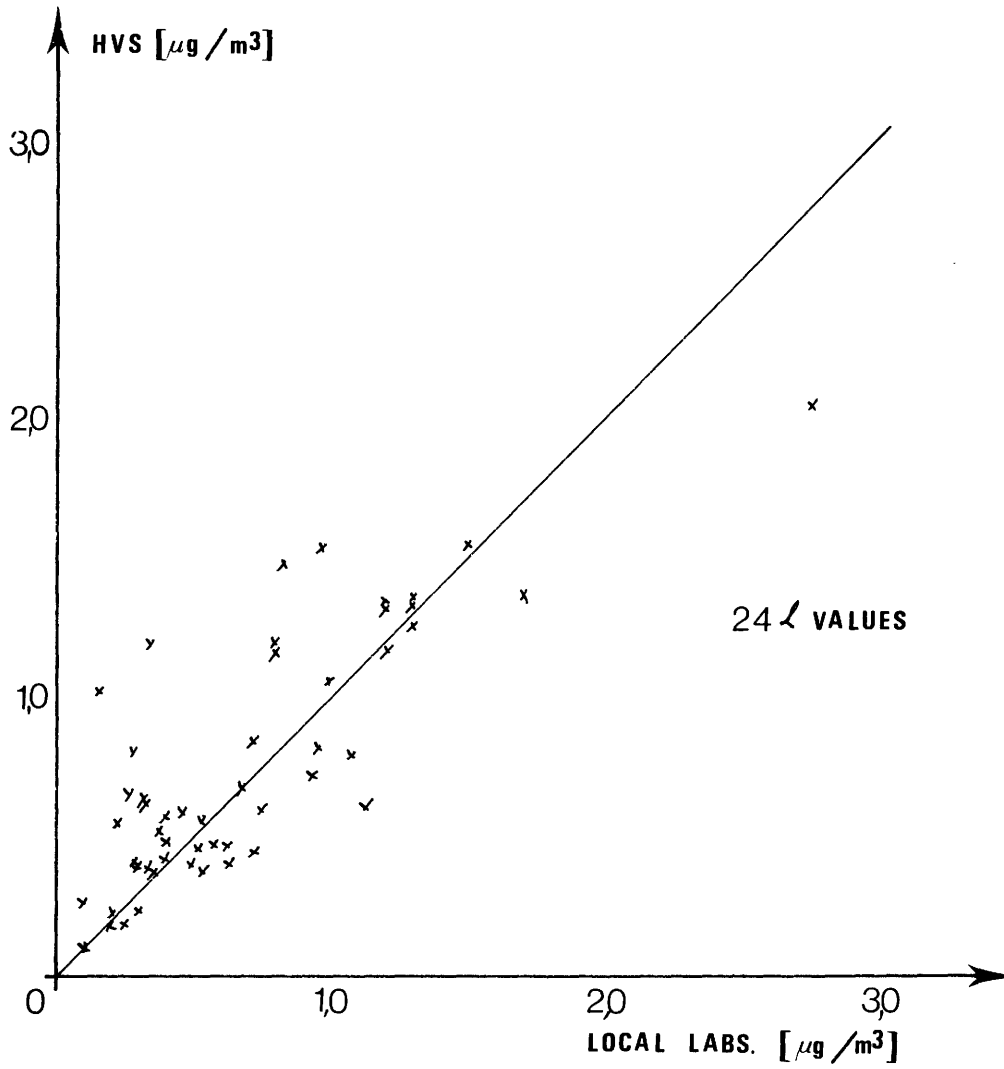
Graph 25: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using HVS method for town F



Graph 26: Results obtained by local laboratory and by reference laboratory using HVS method for town G

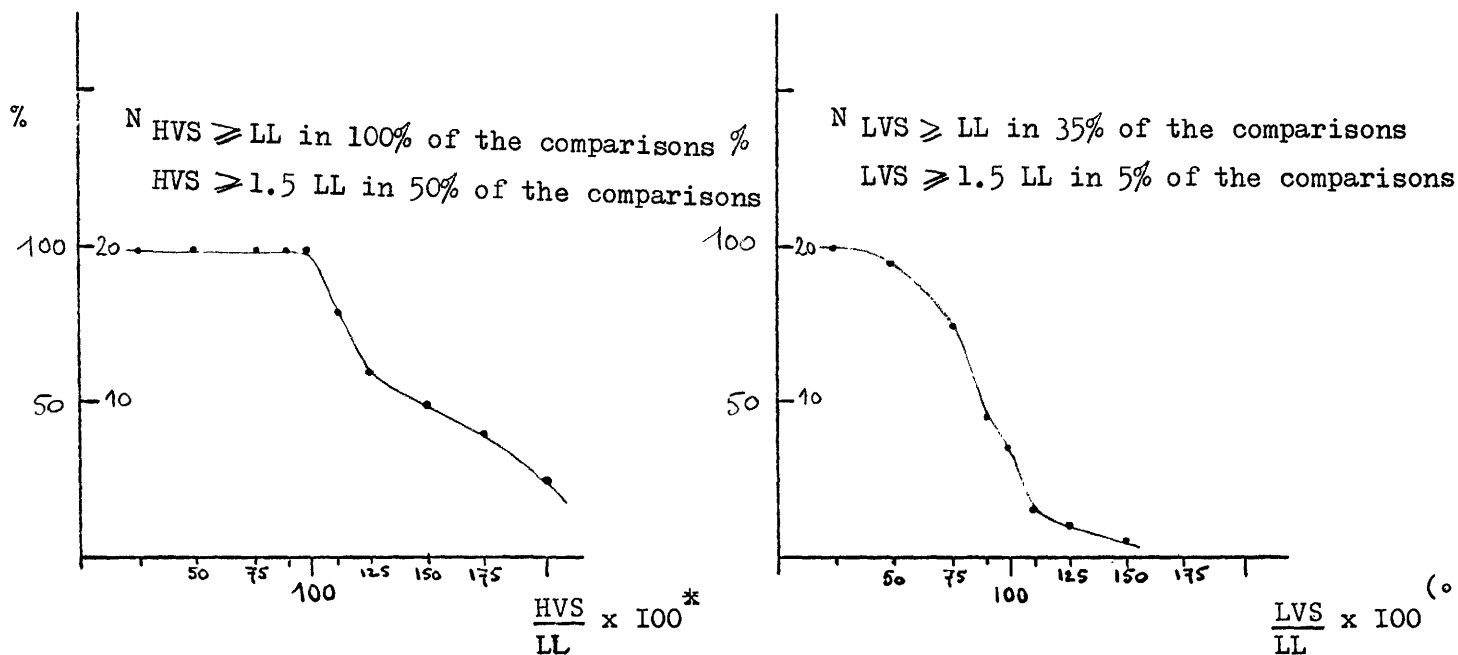


Graph 27: Results obtained by local laboratories and reference laboratory using HVS method for 4 hour sampling

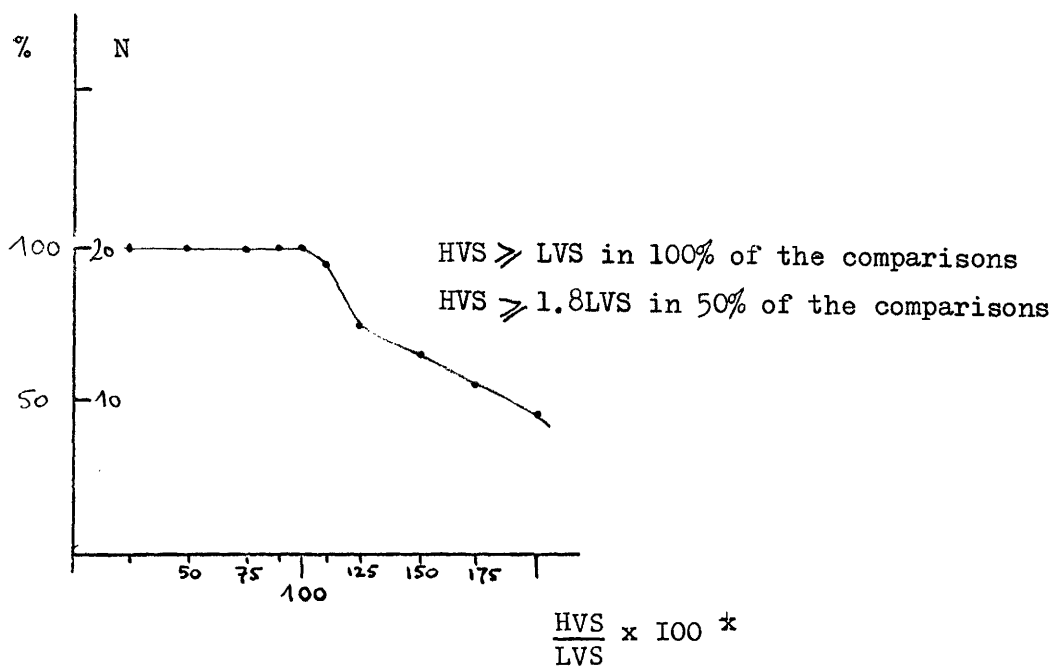


Graph 28: Results obtained by local laboratories and reference laboratory using HVS method for 24 hour sampling

CUMULATIVE FREQUENCIES



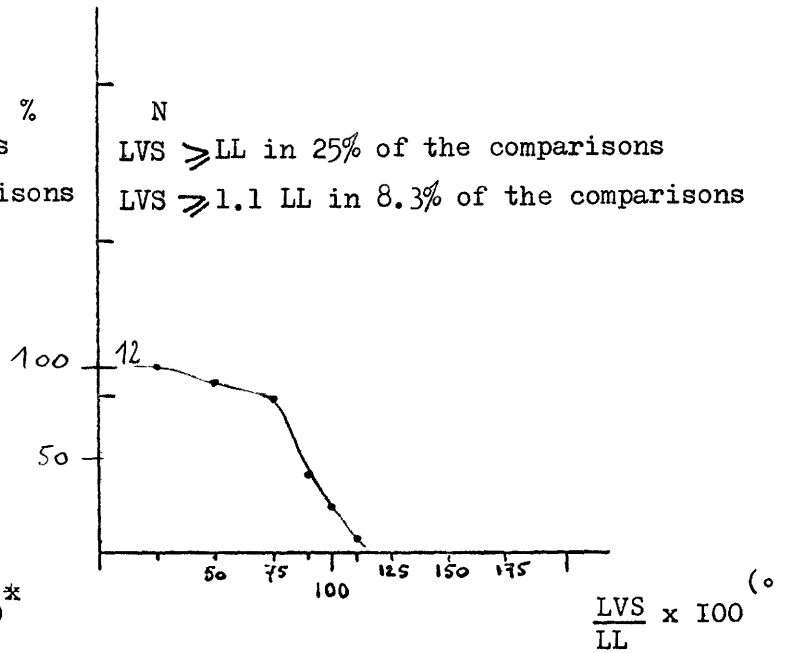
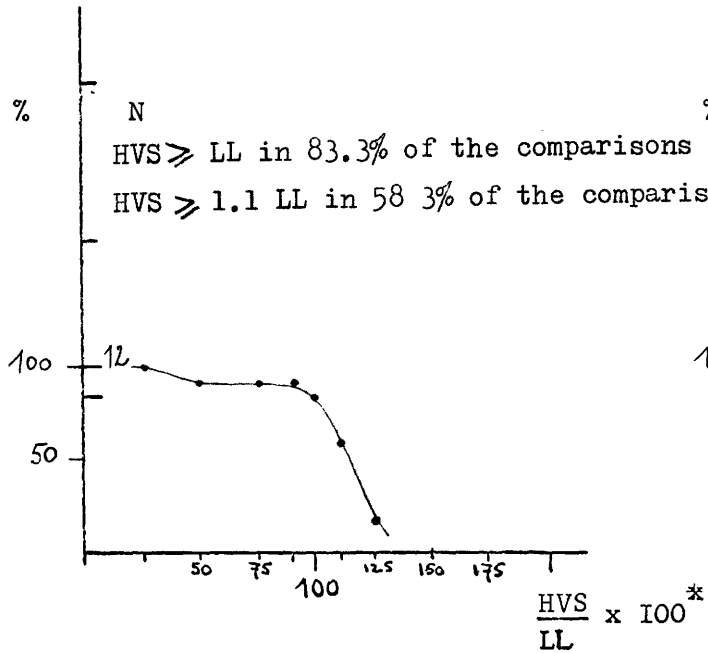
A



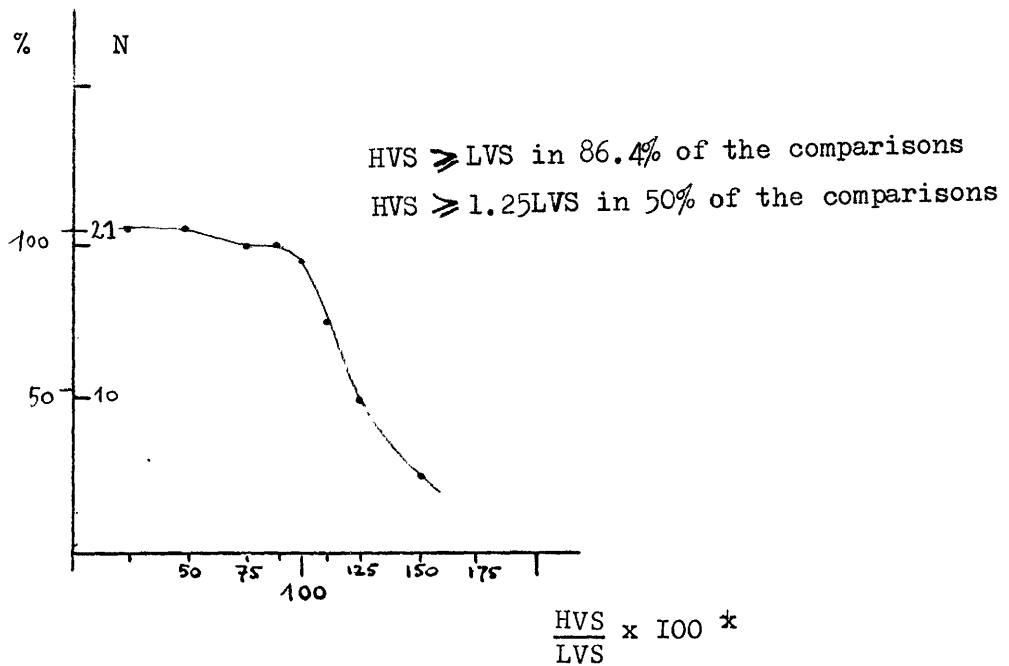
* The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°) The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS: Data of the reference laboratory HVS
 LVS: Data of the reference laboratory LVS
 LL: Data of local laboratory

Diagram 1: Cumulative frequencies for the results of town A

CUMULATIVE FREQUENCIES



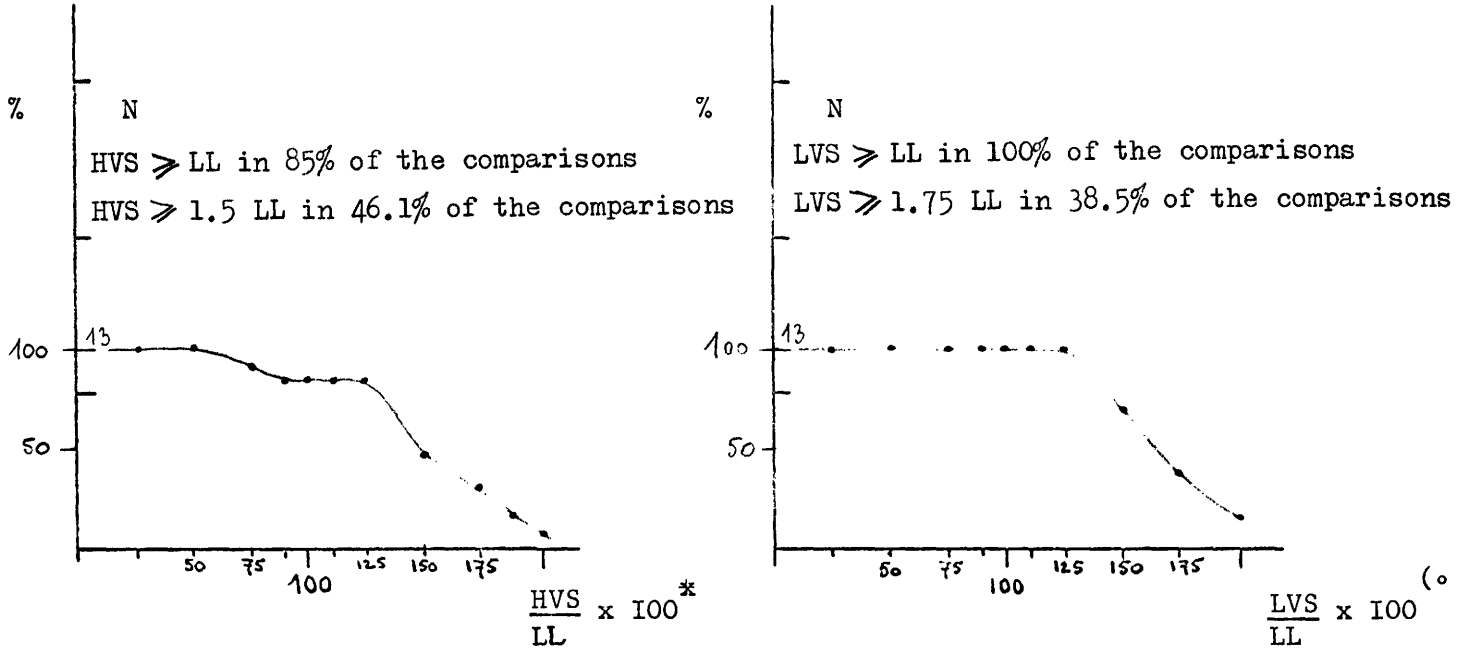
B



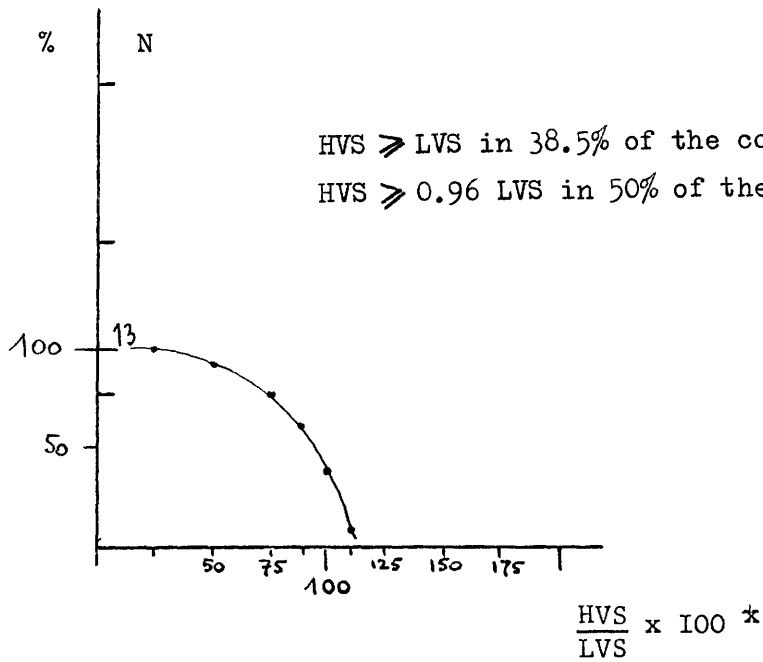
* The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°)The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS : Data of the reference laboratory HVS
 LVS : Data of the reference laboratory LVS
 LL : Data of local laboratory

Diagram 2: Cumulative frequencies for the results of town B

CUMULATIVE FREQUENCIES



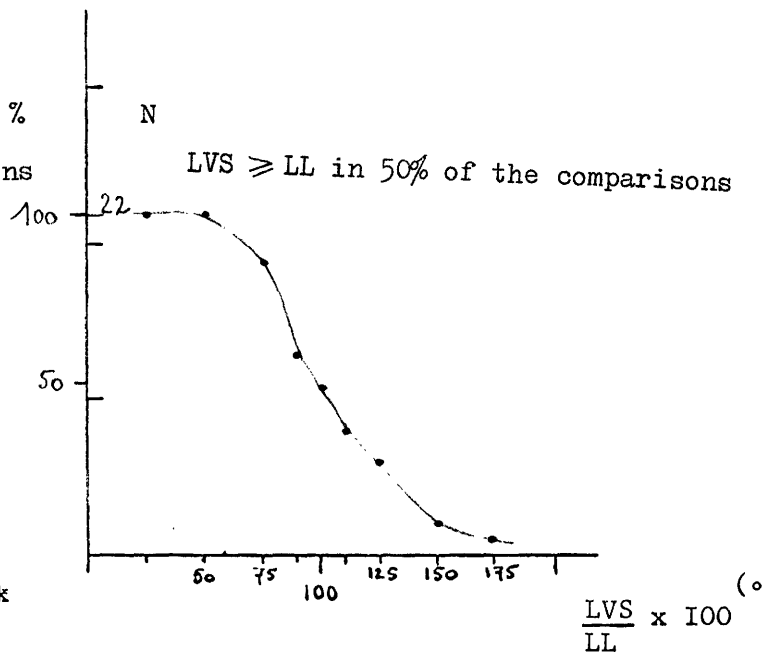
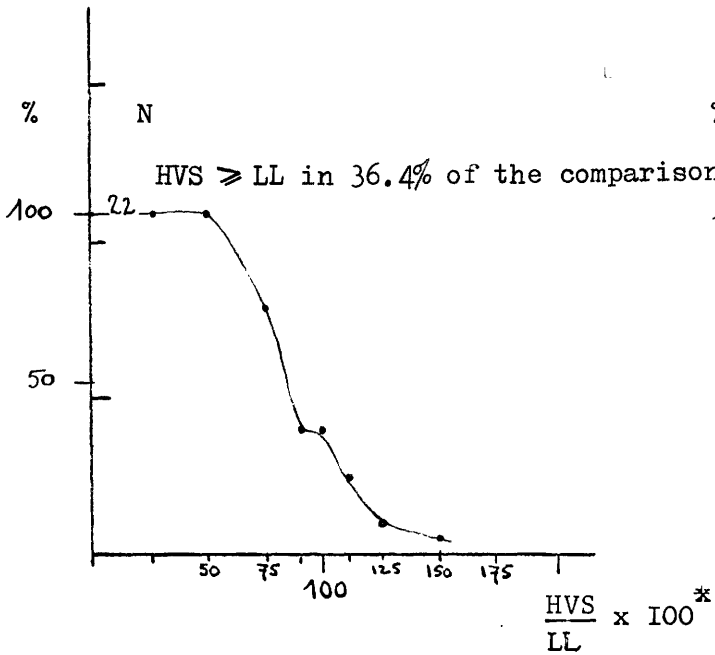
C



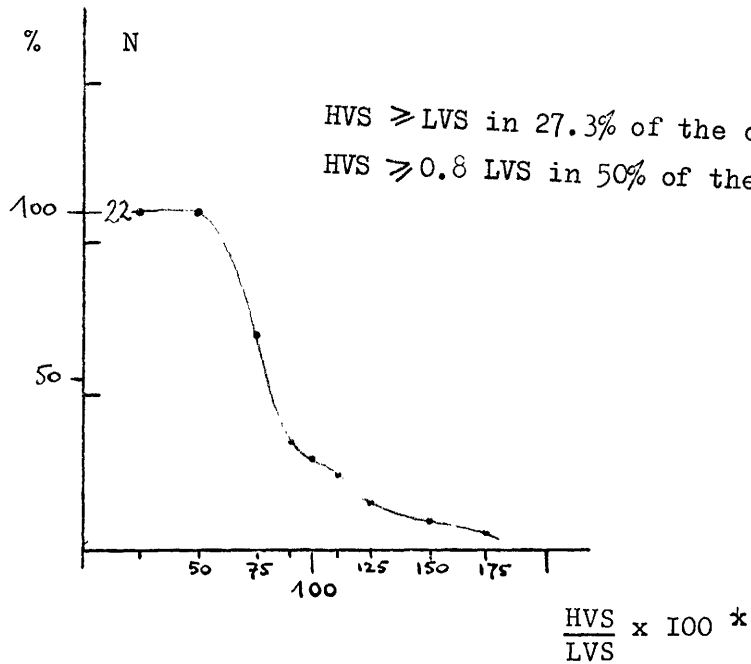
* The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°) The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS: Data of the reference laboratory HVS
 LVS: Data of the reference laboratory LVS
 LL: Data of local laboratory

Diagram 3: Cumulative frequencies for the results of town C

CUMULATIVE FREQUENCIES



D



* The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.

(^o) The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.

N: Number of ratios above a chosen ratio.

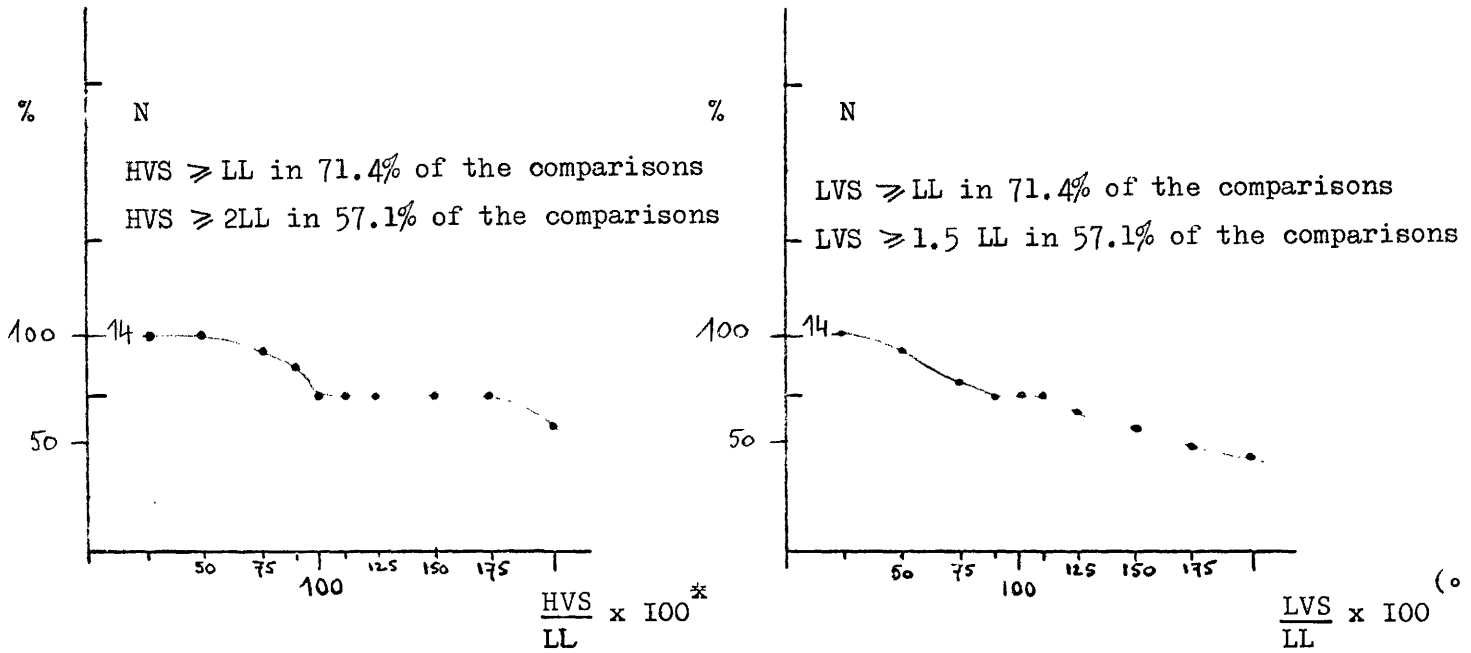
HVS: Data of the reference laboratory HVS

LVS: Data of the reference laboratory LVS

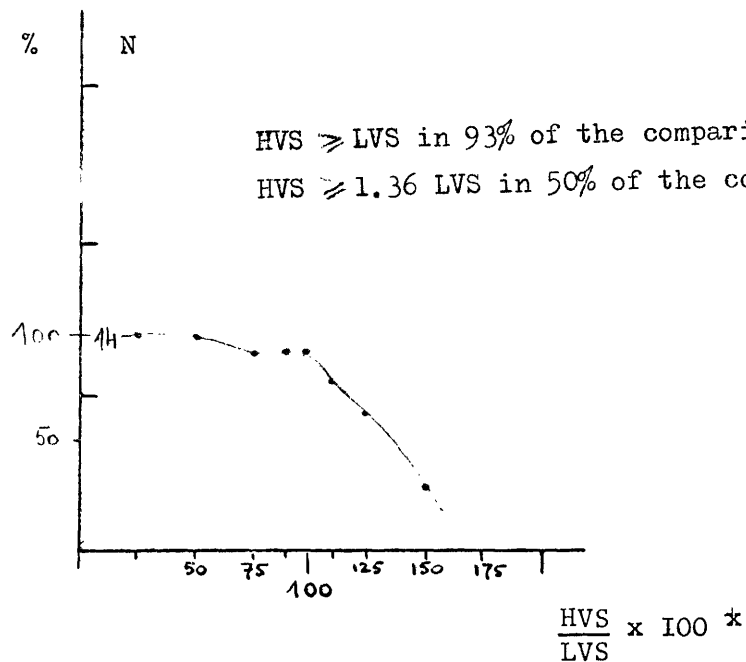
LL: Data of local laboratory

Diagram 4: Cumulative frequencies for the results of town D

CUMULATIVE FREQUENCIES



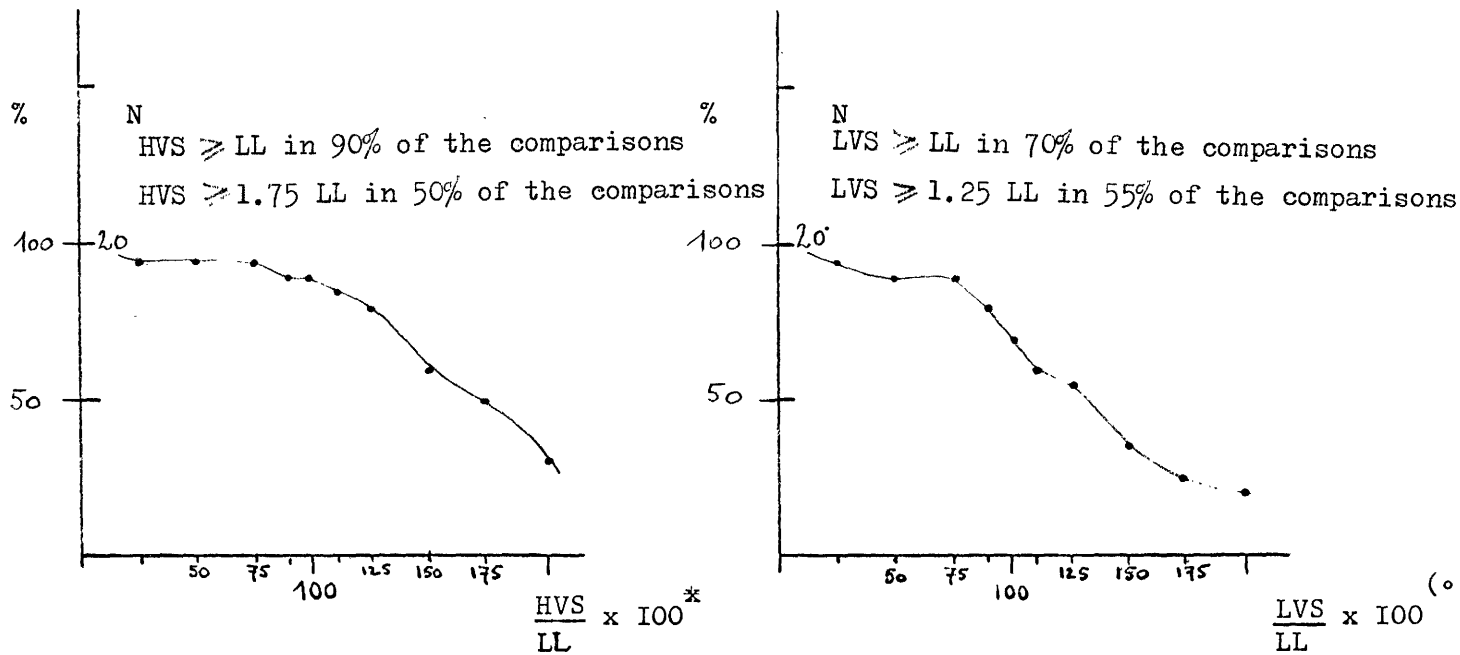
E



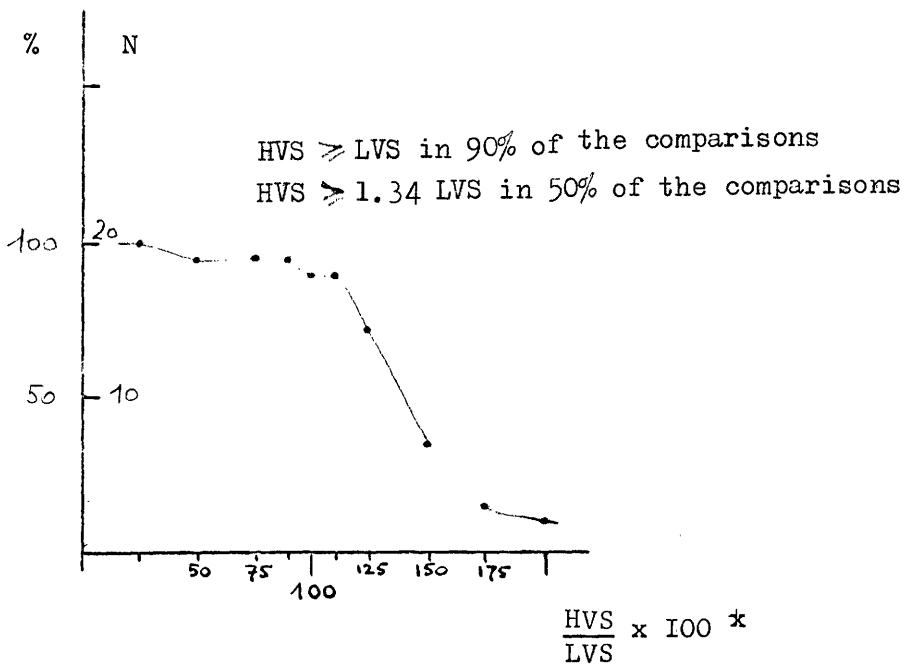
* The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°) The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS: Data of the reference laboratory HVS
 LVS: Data of the reference laboratory LVS
 LL: Data of local laboratory

Diagram 5: Cumulative frequencies for the results of town E

CUMULATIVE FREQUENCIES



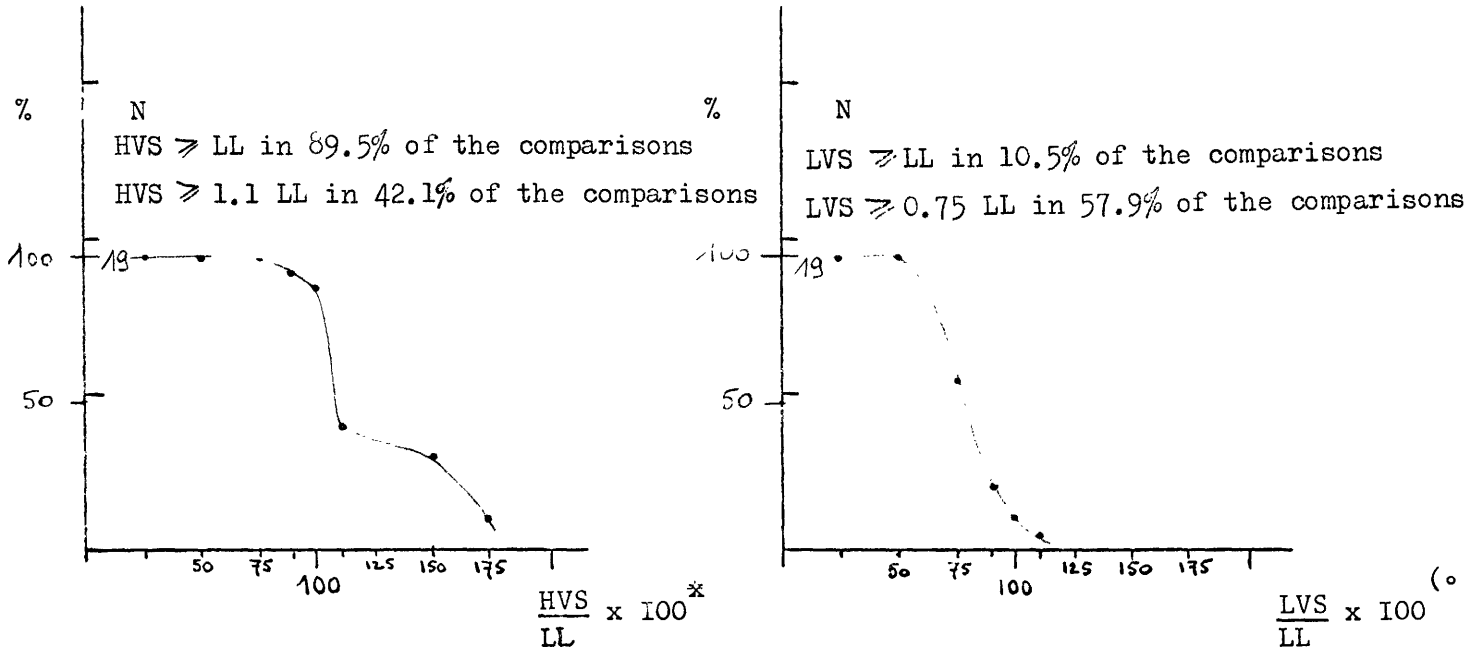
F



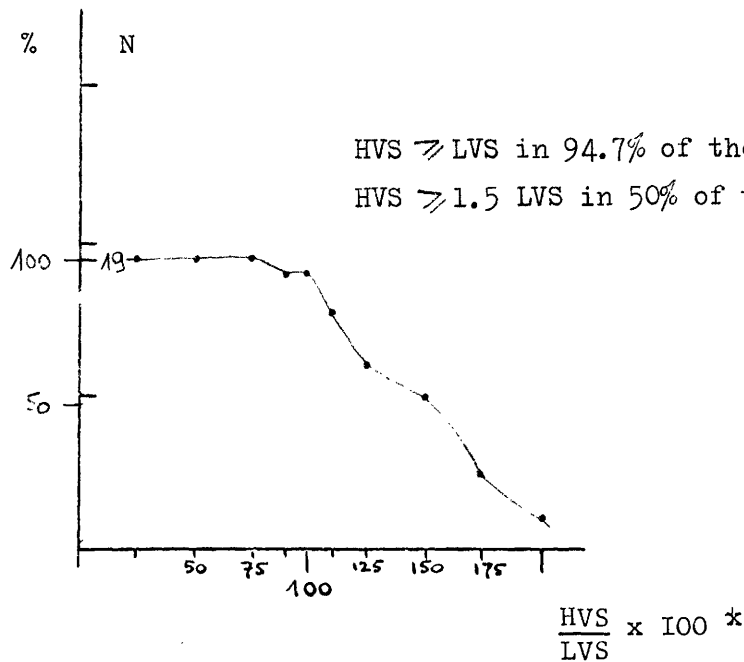
* The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°) The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS: Data of the reference laboratory HVS
 LVS: Data of the reference laboratory LVS
 LL: Data of local laboratory

Diagram 6: Cumulative frequencies for the results of town F

CUMULATIVE FREQUENCIES



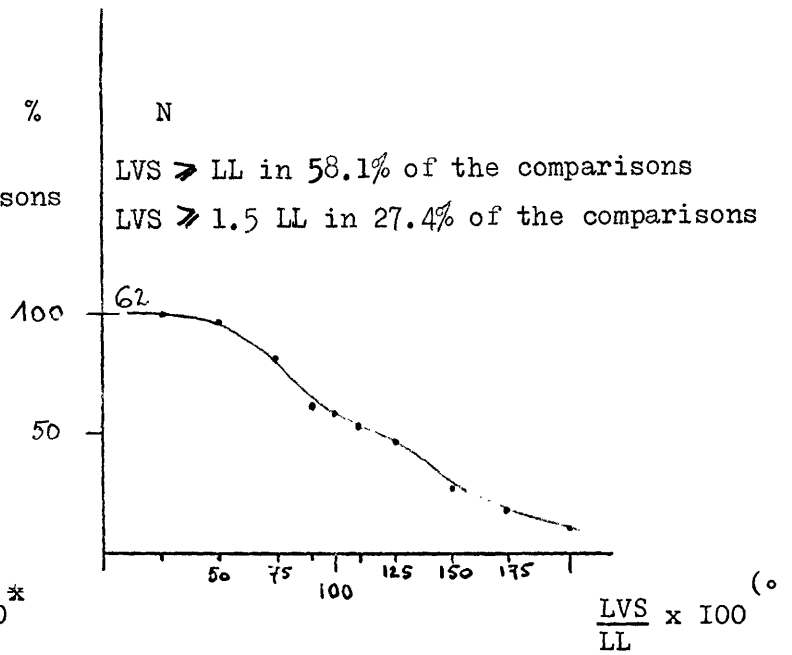
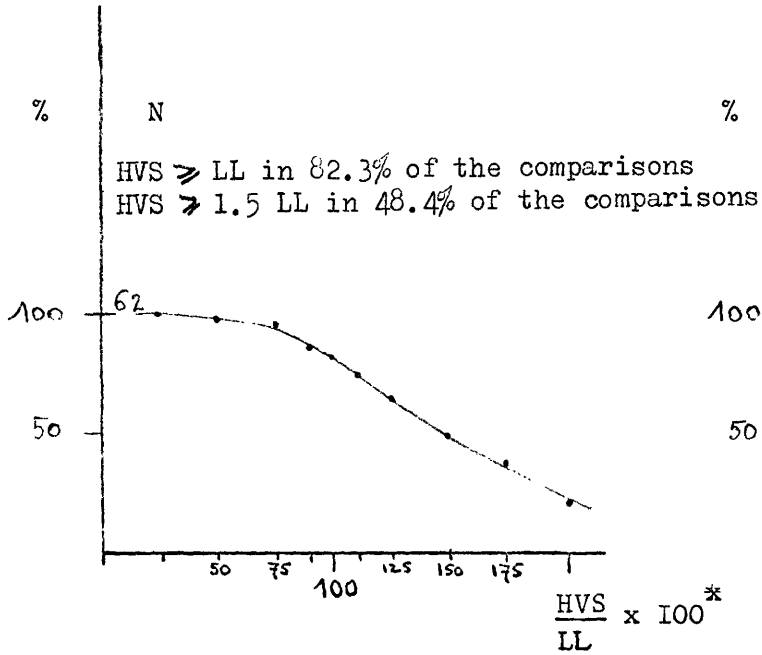
G



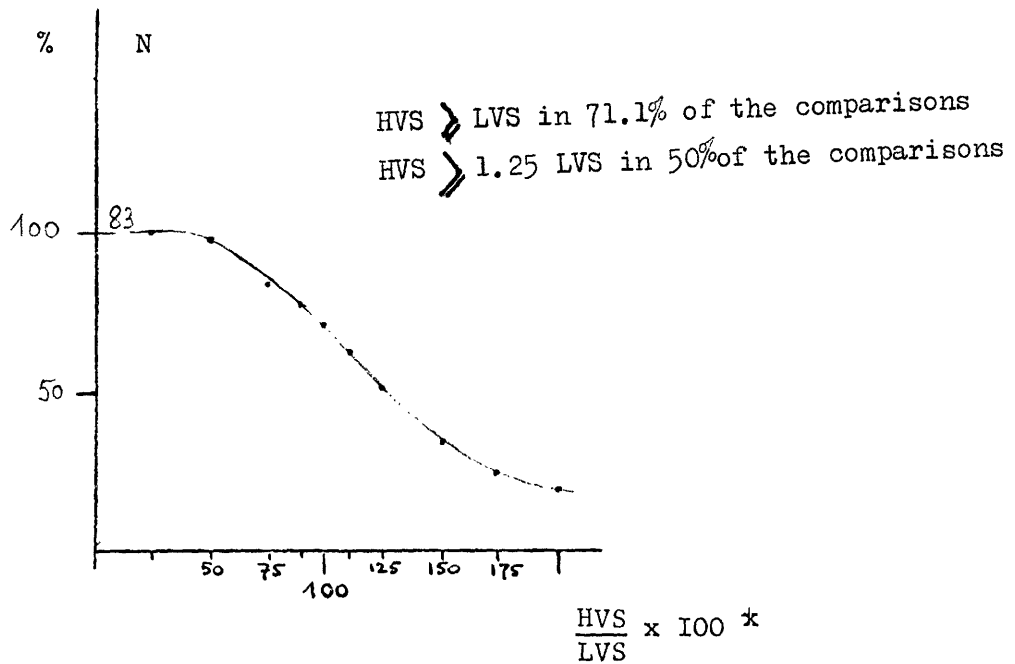
⌘ The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°)The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS : Data of the reference laboratory HVS
 LVS : Data of the reference laboratory LVS
 LL : Data of local laboratory

Diagram 7: Cumulative frequencies for the results of town G

CUMULATIVE FREQUENCIES



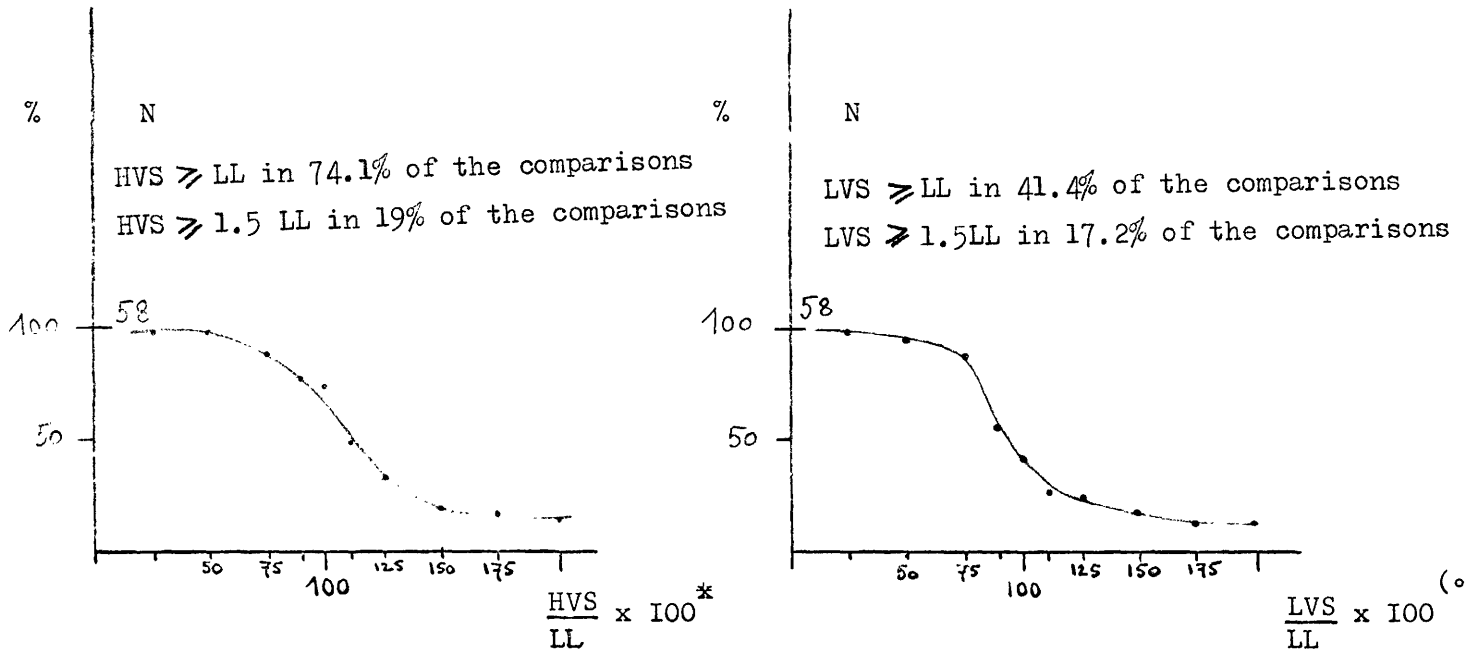
< 4
hours



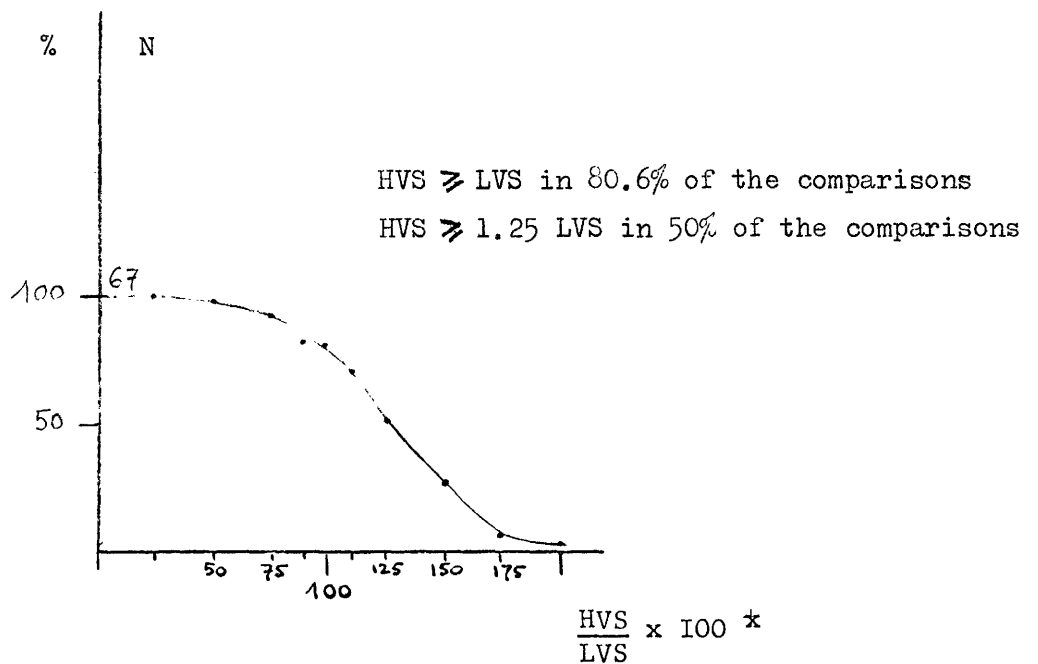
* The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°) The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS: Data of the reference laboratory HVS
 LVS: Data of the reference laboratory LVS
 LL: Data of local laboratory

Diagram 8: Cumulative frequencies for the results of <= 4 hour samplings

CUMULATIVE FREQUENCIES



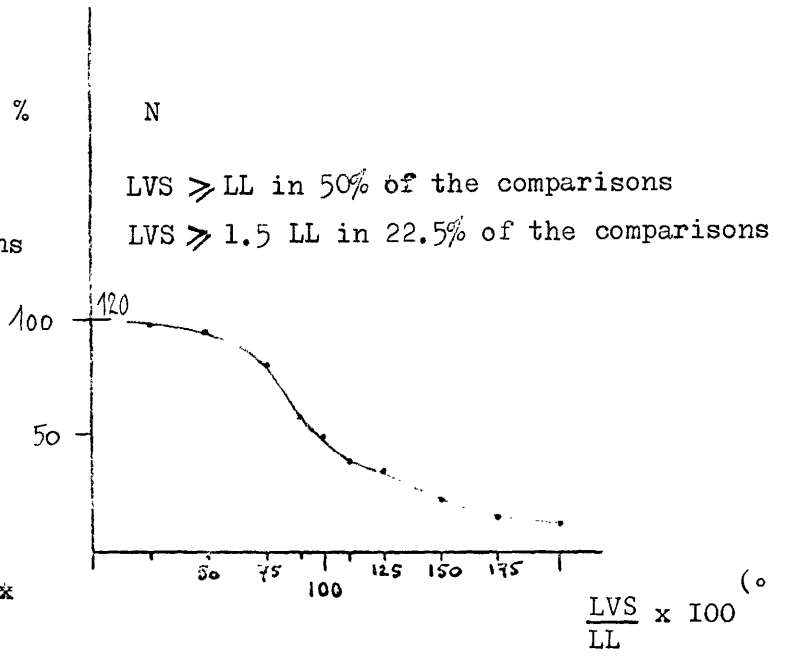
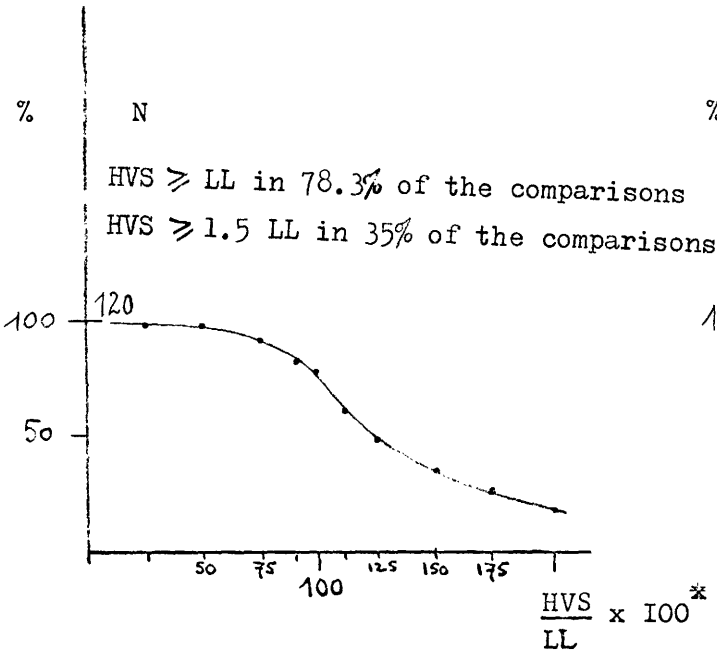
>4
hours



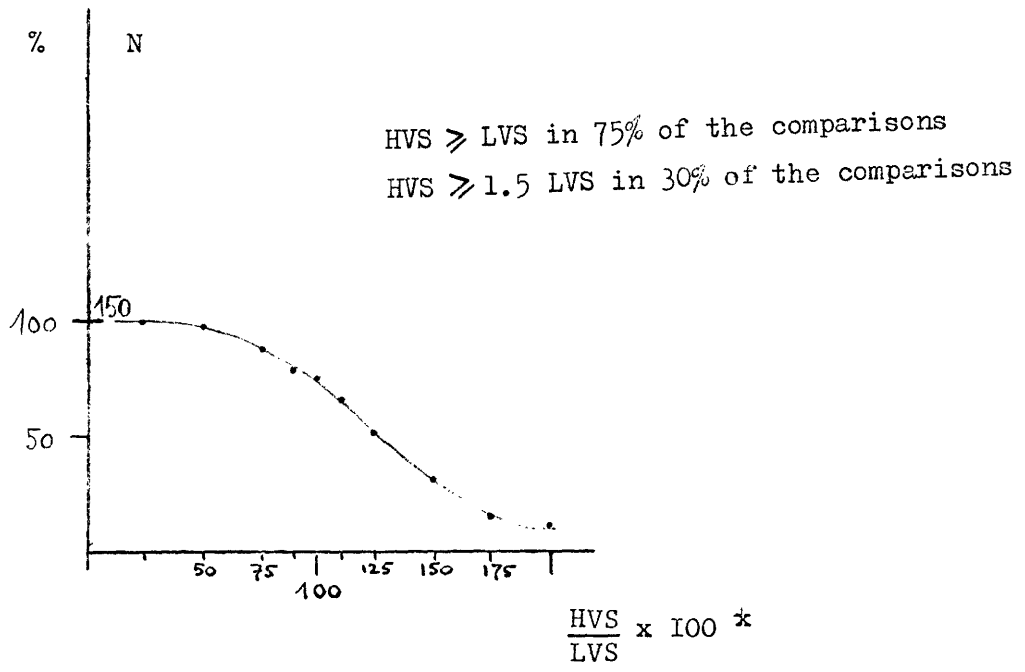
⌘ The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°)The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS: Data of the reference laboratory HVS
 LVS: Data of the reference laboratory LVS
 LL: Data of local laboratory

Diagram 9: Cumulative frequencies for the results of > 4 hour samplings

CUMULATIVE FREQUENCIES



≤ 4 h
and
> 4 h



* The ratio is calculated for each HVS and LVS (or LL) corresponding value.
 (°) The ratio is calculated for each LVS and LL corresponding value.
 N: Number of ratios above a chosen ratio.
 HVS: Data of the reference laboratory HVS
 LVS: Data of the reference laboratory LVS
 LL: Data of local laboratory

Diagram 10: Cumulative frequencies for all results