



**IMT Nord Europe**  
École Mines-Télécom  
IMT-Université de Lille



## **LOT 3**

### **Cahier des Charges Techniques Particulières** **(C.C.T.P.)**

**Analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)  
dans les précipitations et les aérosols**

**Ecole Nationale Supérieure Mines Télécom Lille Douai**

**Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation**

**« Energie et Environnement »**

**Site de Douai**

**941 rue Charles Bourseul**

**CS 10838**

**59508 DOUAI Cedex**

**Contact :**

**Aude Bourin (03.27.71.26.18)**

**[aude.bourin@imt-nord-europe.fr](mailto:aude.bourin@imt-nord-europe.fr)**

## Contexte:

Le Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation « Energie et Environnement » de l'Ecole Nationale Supérieure Mines Telecom Lille Douai (IMT Nord Europe) compte parmi ses missions la coordination du programme de mesure des sites ruraux nationaux de l'observatoire MERA pour la surveillance de la pollution atmosphérique longue distance et transfrontière dans le cadre de la Convention de Genève et de son protocole EMEP (cooperative programme for the monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe), et des directives européennes 2004/107/CE et 2008/50/CE.

A ce titre, Il doit assurer:

- le fonctionnement optimal du dispositif de mesure, constitué de stations rurales françaises contribuant au dispositif européen EMEP et dont 6 fournissent des données pour le report des données européennes dans le cadre des directives 2004/107/CE et 2008/50/CE;
- l'analyse des échantillons de pluies, de gaz et d'aérosols prélevés dans ces stations ;
- la validation et le report des résultats.

Les mesures effectuées dans cadre ont pour but de :

- fournir des données au système de surveillance national pour répondre à aux directives 2004/107/CE et 2008/50/CE s'agissant des sites ruraux nationaux
- fournir des données de qualité et à long terme de la composition chimique de l'atmosphère et les dépôts
- évaluer dans l'espace et le temps les échanges transfrontaliers de polluants gazeux, particuliers
- déterminer l'impact des contaminants atmosphériques sur les différents écosystèmes
- d'évaluer les tendances des principales substances toxiques pour la santé et l'environnement

Les teneurs des polluants mesurées en chacune des stations, sont le plus souvent à l'état de traces et nécessitent un programme harmonisé de suivi très rigoureux. Les méthodes de prélèvement et découlent de normes, de recommandations et prescriptions techniques du programme européen EMEP ou encore des guides du Laboratoire Central de surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).

Au 1er janvier 2025 le dispositif comportera au plus 12 stations réparties sur l'ensemble du territoire français (Figure 1) et gérées localement sur le terrain par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA, Tableau 1). Le programme de mesure est variable suivant les sites.



**Figure 1 : Localisation des stations du dispositif MERA**

## Objet du marché :

### **Analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les précipitations et les aérosols**

Les HAP sont mesurés dans deux types d'échantillons : (1) des eaux de précipitations pour une durée d'échantillonnage de 4 semaines et (2) des particules (PM<sub>10</sub>) collectées sur filtre avec une durée d'échantillonnage de 24 heures.

Les prélèvements sont réalisés sur 6 stations du dispositif MERA précisées dans le tableau 1.

**Tableau 1: Liste de stations MERA concernées par la mesure des HAP**

Station	Département	Gestionnaire
PEYRUSSE VIEILLE	Gers (32)	ATMO OCCITANIE
REVIN	Marne (51)	ATMO GRAND EST
DONON	Bas-Rhin (67)	ATMO GRAND EST
VERNEUIL	Cher (18)	LIG'AIR
SAINT-NAZAIRE-LE-DESERT	Drôme (26)	ATMO AUVERGNE RHONES-ALPES
KERGOFF	Côtes-d'Armor (22)	AIRBREIZH

Les substances à analyser sont le benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(j)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, indéno(1,2,3-cd)pyrène.

Le laboratoire aura en charge :

- le conditionnement des filtres et du dispositif de prélèvement des précipitations, l'organisation avec les gestionnaire de station et la prise en charge du transport aller-retour des échantillons avec les stations et enfin le traitement des échantillons à leur retour ;
- la réalisation des analyses chimiques. Les résultats des mesures devront être transmis exclusivement à IMT Nord Europe.

La pratique du français est indispensable afin de faciliter les échanges avec les gestionnaires locaux des stations de prélèvement

Les protocoles sont basés sur la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 (soumis au vote formel, fin du vote 10/2013): 2008 pour la mesure dans les PM<sub>10</sub> et sur la norme NF EN 15980 : 2011 pour la mesure des HAP dans les dépôts. Ils s'appuient également sur le guide méthodologique de 2015 du LCSQA (<http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/guide-methodologique-surveillance-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-hap-air>).

#### Prélèvement des eaux de précipitation

Les stations sont équipées d'un collecteur de précipitation appelé jauge composée d'un entonnoir en verre et d'une bouteille de 10L en verre ambré. La jauge reste en place 4 semaines pour l'échantillonnage puis est réexpédiée au laboratoire pour analyse. Les prélèvements seront réalisés dans toutes les stations sur la même période pour des raisons d'exploitation et de comparaison des données selon un calendrier pré-établi par l'IMT Nord Europe. 4 blancs terrains sont réalisés par an (1 par saison idéalement, suivant le planning établi).

A chaque relevé d'échantillons, réalisé par le gestionnaire local, l'entonnoir du collecteur est rincé à l'eau ultrapure d'un volume de 1 l (déterminé préalablement par pesée au laboratoire) avant mise en place d'une nouvelle bouteille. Il s'agira de rincer avec de l'eau ultrapure (volume de 1L déterminé par pesée) l'entonnoir et la bouteille de prélèvement. L'échantillon collecté sera ensuite transvasé dans un flacon de transport en

verre ambré. Le blanc terrain est conservé en station sur la période d'échantillonnage de 4 semaines. Il est ensuite expédié au laboratoire pour une analyse dans les mêmes conditions qu'un échantillon.

Afin d'éviter que la verrerie ne se casse en raison du froid, 100 ml d'une solution saturée de NaCl seront ajoutés du 1<sup>er</sup> novembre au 31 mars par les gestionnaires locaux avant l'échantillonnage. Cette solution sera fournie par le laboratoire pour les gestionnaires locaux.

Le laboratoire enverra donc systématiquement toutes les 4 semaines à chaque station :

- un entonnoir et une bouteille en verre nettoyée pour la collecte
- un flacon de 1L (déterminé par pesée) d'eau déminéralisée (ultrapure, 18M $\Omega$ )
- 4 fois par an, un flacon de 1L en verre ambré GL45 pour la récupération de la solution de rinçage (blanc terrain) + un flacon de 1L (déterminé par pesée) d'eau déminéralisée (ultrapure, 18M $\Omega$ )

Seules les caisses de transport et les jauges (entonnoirs + bouteilles) sont fournies par IMT Nord Europe, les autres consommables sont à charge du laboratoire d'analyse. Le laboratoire devra faire un inventaire régulier de l'état des caisses de transport mises à sa disposition afin d'anticiper un éventuel renouvellement, qu'il aura en charge de demander à l'IMT Nord Europe.

Le laboratoire veillera à informer l'IMT Nord Europe de toutes casses ou dégradations importantes du matériel. Il veillera également à disposer de ce matériel en quantité suffisante pour abonder les gestionnaires et dans le cas contraire en informera IMT Nord Europe pour sa fourniture.

#### Prélèvement sur filtre pour les aérosols

Les aérosols qui feront l'objet d'une analyse sont collectés sur filtre en fibre de quartz (Pallflex, 150 mm de diamètre) à l'aide d'un préleveur haut débit (DA80, Digitel, 30 m<sup>3</sup>/h avec tête PM<sub>10</sub>). Les 6 stations concernées sont dotées de ce même matériel. Les filtres conditionnés seront placés par le laboratoire au moyen de pinces (propres, rinçage à l'acétone) dans des portes-filtres spécifiques préalablement nettoyés. Le filtre échantillon est placé dans le préleveur par le gestionnaire de site pour un prélèvement programmé (1j/6) suivant un calendrier établi et commun à tous les sites. Un blanc terrain et un blanc laboratoire sera à analyser à chaque série. L'achat des filtres est à la charge du laboratoire.

#### *Conditionnement des filtres*

Avant leur expédition sur site, des opérations liées à la propreté des matériels et des filtres expédiés seront réalisées au laboratoire. Les filtres quartz seront calcinés au four à 500°C pendant au moins 12h afin de s'affranchir de la présence de matières organiques. Une fois conditionnés, les filtres seront ensuite stockés dans des boîtes de Pétri préalablement nettoyées et placées ensuite à l'intérieur d'un dessiccateur. La durée de stockage des filtres conditionnés n'excédera pas 1 mois.

#### *Contrôle qualité filtre et préparation de blanc de filtres de laboratoire*

Des blancs de filtres de laboratoire seront systématiquement réalisés. Au démarrage du marché au moins 10 blancs de filtres seront à réaliser pour le contrôle qualité. A chaque démarrage d'un nouveau lot de filtres au moins 10 blancs de filtres seront analysés pris au hasard dans le lot. Par la suite, un filtre, pris au hasard dans une boîte, sera analysé à chaque série d'analyse, identifié comme blanc de laboratoire. Ces blancs de filtres de laboratoire suivront le même protocole analytique que les échantillons. Le laboratoire devra veiller à ce que le lieu de stockage ne soit pas une source possible de contamination. Des tolérances seront fixées quant à la valeur de ces blancs en respectant la norme EN 15549 appliquée au benzo[a]pyrène et étendu aux autres espèces (TS 16645).

#### *Préparation de blancs de filtres de terrain*

La norme EN 15549 (et TS 16645) préconise la réalisation de blanc terrain mais seulement un seul filtre tous les vingt filtres. Pour cette mesure en milieu rural, un blanc de filtre terrain sera à réaliser à chaque série de

mesure et donc transitera avec les échantillons. Ces blancs de filtres de terrain suivront le même protocole analytique que les échantillons. Des tolérances seront fixées quant à la valeur de ces blancs terrains en respectant la norme EN 15549 appliquée au benzo[a]pyrène et étendue aux autres espèces (TS 16645).

#### Transport des échantillons :

Tous les 28 jours selon un calendrier prédéfini par l'IMT Nord Europe, le laboratoire devra organiser le transport aller et retour des jauges et des portes-filtres entre les sites de prélèvement (cf tableau 1) et le laboratoire. Les coûts de transport aller et retour des caisses seront pris en charge par le laboratoire. Le transport aller se fera à température ambiante. Dans l'attente de l'envoi du retour, les filtres seront stockés au congélateur par le gestionnaire local. Le transport retour se fera à l'abri de la lumière et avec conservation au froid des échantillons. Les caisses doivent contenir des accumulateurs de froid qui garantissent la conservation des échantillons durant le transport retour. Ces accumulateurs de froid sont fournis par l'IMT Nord Europe. Le laboratoire devra faire un inventaire régulier des disponibilités de ces accumulateurs afin d'anticiper un éventuel renouvellement, qu'il aura en charge de demander à l'IMT Nord Europe.

Des mesures de température à l'aide d'un flacon témoin sont attendues. Les portes-filtres seront enveloppés dans du papier aluminium et placés dans un sachet à fermeture zip avec une étiquette d'identification pré-remplie (n°lot de filtres, référence du site, cf. figure 2). L'échantillon et le blanc terrain seront étiquetés permettant une identification sans ambiguïté. Pour la manipulation sur site, il sera fourni des gants à usage unique (latex ou nitrile sans poudre).

Les échantillons seront accompagnés d'une fiche de renseignement insérée dans la caisse de transport par les AASQA. Le laboratoire d'analyse y trouvera les informations sur le déroulement de l'échantillonnage. Si cette fiche est absente du colis, le laboratoire préviendra alors l'IMT Nord Europe et l'AASQA gestionnaire.

Le transport des échantillons se fera par série de prélèvement dans des caisses de transport dédiées. Les sites de prélèvement n'étant pas occupés en permanence, ce circuit d'échantillons devra être réalisé à une date fixe en accord avec le planning de prélèvement fourni par l'IMT Nord Europe et convenue d'avance avec le transporteur et le personnel de l'AASQA en charge de la station. La durée du transport retour ne devra pas dépasser 24 heures.

HAP AEROSOLS			
Identification :	HAP_A	---	---
	POLLuant_Matrice	STAtion	EChantillon/BancTerrain
			__/__/__
			JJ/MM/AA (date début)
Fonctionnement correct :		<input type="checkbox"/> Oui	<input type="checkbox"/> Non
Observations :			
N° Lot Filtre :			

**Figure 2 : exemple d'étiquette d'identification de filtre**

#### Préparation, traitement et analyse physico-chimique :

##### *Blancs de réactifs de laboratoire*

Des blancs de solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse seront à réaliser lorsque des nouveaux réactifs ou des nouveaux lots de réactifs sont utilisés, et à chaque série d'analyse mensuelle. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer. Ces blancs de réactifs suivront le même protocole analytique que les échantillons.

##### *Manipulations et nettoyages*

Toutes les manipulations seront réalisées avec des gants non poudrés (latex ou nitrile), dans une atmosphère éloignée de toute source de HAP. L'ensemble de la verrerie et des fournitures diverses (pinces, supports,...) sera nettoyé dans un bain ultrasons avec de l'eau savonneuse pendant 30mn. L'ensemble est ensuite rincé successivement à l'eau déminéralisée, à l'acétone et au dichlorométhane, puis séchés sur une surface propre sous une hotte. La verrerie et les pinces sont ensuite enveloppées de papier aluminium.

Le dispositif de prélèvement des pluies (flacon ambré et entonnoir) est nettoyé de la même façon sans le rinçage au dichlorométhane mais en terminant par un rinçage supplémentaire à l'eau ultra-pure.

#### *Stockage des échantillons*

Les filtres et les échantillons de pluie seront stockés au froid (<-10° C) et à l'abri de la lumière avant l'extraction aux solvants réalisée au maximum 1 mois après la fin du prélèvement.

#### *Méthode d'analyse*

Les méthodes analyses découlent des recommandations et prescriptions techniques définies dans la norme EN 15549 et la spécification technique TS 16645 (extraction et analyses) et du programme européen EMEP. Ces recommandations portent sur la nature des analyses et les procédures de contrôle et de validation des résultats. Chaque série de mesures fera l'objet d'une fiche de suivi transmise IMT NORD EUROPE sur laquelle le laboratoire précisera notamment les méthodes d'analyses utilisées, les noms des différents analystes, les dates de réception des échantillons et les commentaires diverses relatifs à l'échantillonnage ou l'analyse. Le mode opératoire précisément appliqué sera également transmis à IMT Nord Europe. Il est à noter que dans le cas prélèvement des eaux de précipitations, le laboratoire devra procéder à l'extraction du volume complet de l'échantillon.

Le programme analytique comporte la mesure, à minima, des 7 paramètres :

- Benzo(a)pyrène,
- Benzo(a)anthracène,
- Benzo(b)fluoranthène,
- Benzo(j)fluoranthène,
- Benzo(k)fluoranthène,
- Dibenzo(ah)anthracène,
- Indéno(1,2,3-cd)pyrène

Suivant la technique d'extraction choisie, le laboratoire calculera son rendement d'extraction à l'aide de matériaux de référence certifiés (e.g. NIST SRM 1649b). Ceci est à réaliser et contrôler au minimum 2 fois par an et en réalisant au minimum 5 répliqués à chaque fois. Il convient de placer dans le système d'extraction le MRC et également le filtre blanc de laboratoire, pour que le contrôle de l'efficacité du taux de récupération soit fait dans les mêmes conditions que l'analyse des échantillons. Les résultats devront être transmis à l'IMT Nord Europe.

La méthode de l'étalon interne ou externe peut être utilisée pour la quantification.

Deux techniques d'analyse sont préconisées dans la norme EN 15549 et la TS 16645 : la chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec détection fluorimétrique ou à barrettes de diode est préférée pour ces mesures en station de fond.

Le laboratoire précisera les moyens mis en œuvre, les conditions analytiques détaillées (colonne, éluants, détecteur, boucle injection, débit élution, température de colonne,...), la procédure d'étalonnage et de contrôle, l'identification et la détermination des concentrations des espèces. Les limites de quantification, de détection ainsi que les incertitudes de mesure seront également à fournir.

Les limites de quantification (LQ) attendues pour les différentes espèces mesurées sur filtre doivent être inférieures à 28,8 ng/filtre, pour le D[a,h]A, la LQ à atteindre est de 14,4 ng/filtre. Les gammes de

concentrations seront comprises entre 1 ng/filtre et 400 ng/filtre, mais en grande majorité inférieures à 100 ng/filtre.

Les limites de quantification attendues pour les HAP dans les dépôts sont comprises entre 1 et 10 ng/jauge. Les gammes de concentration seront comprises entre 1 ng/jauge et 60 ng/jauge, mais en grande majorité inférieures à 20 ng/jauge.

Le nombre total de filtres à analyser est estimé à 457 pour les 6 stations sur l'année. Soit par station : 1 échantillon tous les 6 jours (soit  $61 \times 6$ ) + 1 blanc terrain (soit  $13 \times 6$ ). Toutes les séries (4 semaines), 1 blanc laboratoire sera ajouté à l'analyse (soit 13). Une marge de 10% sera appliqué pour l'estimation finale du nombre total d'analyse filtre.

Le nombre total d'analyses dans les précipitations pour les 6 stations sur l'année est estimé à 115 avec 1 échantillon toutes les 4 semaines ( $1 \times 6 \times 13$ ), 1 blanc bouteille par série d'analyse (13) + 1 blanc terrain 4 fois par an ( $1 \times 4 \times 6$ ).

Le nombre d'échantillons filtres et précipitations est donné à titre indicatif afin de permettre au laboratoire candidat d'estimer au mieux les coûts de la prestation. Il dépend en effet très fortement de la qualité des filtres ou réactifs utilisés mais également d'éventuels problèmes techniques (contamination, panne, casse flacon...). Lors de problèmes techniques, les gestionnaires de site mettent en œuvre un rattrapage le plus rapidement possible en collaboration avec le laboratoire pour l'envoi de filtres supplémentaires.

#### Assurance qualité :

Le laboratoire d'analyse devra disposer d'un programme d'assurance qualité permettant d'assurer un niveau de qualité suffisant dans les opérations de suivi d'échantillons et d'analyses au laboratoire. Il est souhaitable que le laboratoire d'analyse soit accrédité pour le type d'analyses demandées.

Ce programme portera principalement sur :

- les dispositions pour l'approvisionnement des stations de prélèvement
- la description des modalités de préparation, expédition, réception, stockage et manipulation des échantillons, ainsi que des modalités de contrôle des matériels ou solutions utilisés.
- la mise en place des mécanismes d'évaluation des performances analytiques (matériels, étalonnage, solutions de contrôle,...) et les actions correctives envisagées.
- les modalités d'évaluation de la qualité de propreté des salles d'analyses et du stockage des échantillons.
- la traçabilité des échantillons
- le mode de gestion informatisée des résultats (archivage, acquisition et traitement des données, envoi des résultats d'analyse).

Le laboratoire devra garantir ses performances notamment les incertitudes, les limites de détection et de quantification, la répétabilité par l'utilisation d'échantillons de contrôle de concentrations connues dans chaque série d'analyses. Une ré-analyse complète de toute la série sera effectuée si les résultats des analyses des échantillons de contrôle sont en dehors des tolérances fixées. Les résultats d'analyse de ces échantillons de contrôle seront disponibles pour être consultés si besoin. Le laboratoire précisera ses expériences sur l'utilisation de matériaux de référence et les résultats associés. Le laboratoire fournira les résultats des 2 derniers CILs.

Le laboratoire devra participer aux différentes campagnes de comparaison inter-laboratoires organisées régulièrement dans le cadre des programmes dans lesquels s'inscrivent ces mesures. Le laboratoire s'engage à informer l'IMT Nord Europe des résultats de ces essais.

De même un audit du laboratoire pourra être demandé.

Diffusion des données:

Les données seront transmises exclusivement à l'IMT Nord Europe, qui sera chargé de valider définitivement les analyses après contrôle de l'ensemble des résultats.

Ces résultats validés devront être transmis dans un délai maximum de deux mois après la date de fin de prélèvement des échantillons.

Les résultats des blancs terrains et blancs laboratoire seront également transmis systématiquement.

Des confirmations d'analyses pourront être demandées. Ceci implique que les échantillons devront être stockés durant une période de deux mois après la date d'envoi des résultats.

Calendrier des travaux:

Le laboratoire devra pouvoir mettre en œuvre les différentes procédures à partir de mi-janvier 2025 pour une durée de prélèvement de 12 mois.

Modèle de présentation de la proposition financière

	Prix HT	Prix TTC
Coût unitaire d'analyse des 7 HAP par filtre		
Coût unitaire d'analyse des 7 HAP par échantillon de pluie		
Coût annuel forfaitaire d'achat de filtres pour 1 station		
Coût annuel forfaitaire de transport pour 1 station		
Coût d'analyse des 7 HAP pour 502 filtres (457 filtres +10%)		
Coût d'analyse des 7 HAP pour 115 échantillons de pluies		
Coût annuel forfaitaire d'achat de filtres pour 6 stations		
Coût annuel forfaitaire de transport pour 6 stations		
<b>Total</b>		