

## **LOT 4**

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

**Analyse des anions-cations et EC/OC sur filtres (PM<sub>2.5</sub>)**

**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 d'analyse découlent de normes ou 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 des anions-cations et EC/OC sur filtres (PM<sub>2.5</sub>)**

Les prélèvements sont effectués sur 6 stations de l'observatoire MERA précisées dans le tableau 1.

**Tableau 1: Liste de stations concernées par la mesure des anions-cations et EC/OC sur filtres**

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 prélèvements sont échantillonnés à une fréquence de 1 jour sur 6 jours pendant 24h à l'aide d'un préleveur haut débit. Les relevés des échantillons sont assurés chaque semaine ou tous les 15 jours sur le terrain par les AASQA gestionnaires de station (tableau 1).

Le laboratoire aura en charge :

- l'achat des filtres, le conditionnement des filtres et des dispositifs de prélèvement, la gestion et suivi des échantillons, le conditionnement des caisses de transport (à fournir) avant leur expédition, l'organisation du transport aller-retour des échantillons avec les gestionnaires locaux des stations, la réception, le traitement et le stockage des échantillons à leur retour jusqu'à leur analyse.
- la réalisation des analyses chimiques. Les résultats des mesures devront être transmis exclusivement à IMT Nord Europe.

Les protocoles d'analyse des espèces majeures dans les PM<sub>2.5</sub> sont décrits dans les normes NF EN 16913 (2017) pour les ions inorganiques et NF EN 16909 (2017) pour les fractions carbonées. Ils s'appuient également sur le manuel EMEP (<http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/>) et le guide WMO :2016 ([https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/DRAFT\\_GAW\\_227\\_20\\_July.pdf](https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/DRAFT_GAW_227_20_July.pdf)).

Les aérosols qui feront l'objet d'une analyse sont collectés sur un filtre en quartz non téflonné et sans liant (e.g. Pallflex TissuQuartz, 150 mm de diamètre) à l'aide d'un préleveur haut débit (DA80, Digitel, 30 m<sup>3</sup>/h avec tête PM<sub>2.5</sub>). Les 6 stations sont équipées de ce même matériel pour la collecte des aérosols.

Le prélèvement d'une durée de 24 h se fera sur un seul filtre, le laboratoire effectuera un poinçon pour l'analyse de EC/OC et un autre pour l'analyse des anions/cations. Toute modification dans la taille de ce poinçon devra être notifiée à l'IMT Nord Europe.

Les filtres seront placés par le laboratoire 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 (envoyé par IMT Nord Europe). Un blanc terrain sera à analyser à chaque série.

L'achat des filtres est à la charge du laboratoire et il veillera à conserver le même numéro de lot de filtre pendant toute la durée du marché.

#### Transport des échantillons :

Le laboratoire devra organiser le transport aller et retour des échantillons avec les gestionnaires des sites de prélèvement. Le transport aller se fera à température ambiante. Dans l'attente de l'envoi du retour, les échantillons seront stockés au froid par le gestionnaire local. Le transport retour se fera à l'abri de la lumière

(filtre emballé dans une feuille d'aluminium à fournir), placés dans un sachet à fermeture zip avec une étiquette d'identification pré-remplie (n°lot de filtres, référence du site, cf. figure 2), avec conservation au froid des échantillons. Les échantillons et le blanc terrain seront identifiés (étiquettes individuelles) pour garantir une bonne traçabilité.

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 une caisse de transport dédiée. 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 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.

SPECIATION PM2,5 AEROSOLS			
Identification :	PM25_A	---	---
	<small>POLLuant_Matrice</small>	<small>STATION</small>	<small>EChantillon/BancTerrain</small>
			__/__/__
			<small>JJ/MM/AA (date début)</small>
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 :

##### *Conditionnement et transport des filtres*

Avant leur expédition sur site, des opérations liées à la propreté des matériels et des filtres expédiées seront réalisées au laboratoire. Pour les besoins des mesures EC/OC le filtre en quartz devra subir un conditionnement à 500°C pendant 24h. Ainsi conditionnés, les filtres seront ensuite stockés à l'abri de la lumière dans une feuille d'aluminium placée dans un sac zippé étiqueté et envoyé dans les stations.

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

Au démarrage du marché et à chaque démarrage d'un nouveau lot de filtres (préférentiellement en début d'année), 7 filtres seront conditionnés et analysés suivant le même protocole que les échantillons. Ces filtres pour le contrôle qualité suivront le même protocole analytique que les échantillons.

Par la suite, des blancs de filtres de laboratoire seront systématiquement réalisés. Pour cela, un filtre, pris au hasard dans une boîte, sera analysé à chaque série d'analyse. Ces blancs de filtres suivront le même protocole analytique que les échantillons.

##### *Préparation de blanc de filtres de terrain*

Un blanc terrain sera réalisé à chaque série d'échantillonnage. Un filtre vierge suivra le même protocole de conditionnement, de transport aller-retour sur site puis d'analyse que les échantillons.

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

Pour l'analyse des anions-cations, des blancs de réactifs (eau déminéralisée) seront systématiquement réalisés et suivront le même protocole analytique que les échantillons.

### *Manipulations et nettoyages*

Toutes les manipulations au laboratoire et sur site seront réalisées avec des gants (à fournir par le laboratoire), dans une atmosphère éloignée de toute source de contamination. L'ensemble de la verrerie et des fournitures diverses (pinces, supports,...) seront nettoyées à l'eau déminéralisée et protégé de toute contamination au laboratoire.

### *Stockage des filtres*

L'ensemble des filtres sera stocké au froid ( $<4^{\circ}\text{C}$ ) et à l'abri de la lumière avant l'extraction. La durée de stockage avant analyse ne devra pas dépasser 1 mois.

### *Poinçonnage du filtre*

Pour les besoins des analyses, un poinçon de  $1,5\text{ cm}^2$  sera réalisé pour l'analyse EC/OC et un second de  $47\text{ mm}$  pour l'analyse des anions/cations. Ces opérations se feront avec toutes les précautions d'usage pour éviter les contaminations du filtre au cours du poinçonnage et du stockage des filtres poinçonnés. Deux fois par an et pour chaque station, il pourra être réalisé un contrôle de l'homogénéité du sous-échantillonnage.

### *Méthode d'analyse*

Les méthodes d'analyses découlent en premier lieu des recommandations et prescriptions techniques définies par le Comité Européen de Normalisation (CEN/TC 264) et, en particulier par ses groupes de travail n° 34 et 35. Ces derniers ont émis des rapports techniques (respectivement CEN/TR 16269 pour les analyses anions/cations, transformé en norme EN 16913 et CEN/TR 16243 pour les analyses EC/OC, transformé en norme EN 16909) qui doivent être suivis dans le cadre des mesures réglementaires à réaliser ici. Ces méthodes d'analyse doivent également être conformes aux recommandations et prescriptions techniques définies au sein du programme européen EMEP et du protocole européen EUSAAR-2 pour la détermination EC/OC (et des fractions carbonées). En particulier le rapport technique CEN/TR 16243 recommande de doubler les analyses (selon deux protocoles thermo-optiques différents) et de garder traces des résultats obtenus en transmittance et en réflectance. Ces recommandations portent sur le protocole analytique et les procédures de contrôle et de validation des résultats.

Chaque série de mesures fera l'objet d'une fiche de suivi sur laquelle le laboratoire précisera les méthodes d'analyses utilisées, les noms des différents analystes, les dates de réception des échantillons,....

Le programme analytique pour les anions, cations comporte la mesure des 8 paramètres :

sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

L'extraction du filtre sera réalisée avec 15 mL d'eau déminéralisée ultrapure pendant au moins 30 minutes afin d'obtenir une extraction complète. La technique recommandée est la chromatographie ionique et doit être conforme à l'EN ISO 10304-1, à l'EN ISO 14911, à la procédure décrite dans le chapitre 4.1 du manuel EMEP et au guide WMO 2016.

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 et les incertitudes de mesure seront également à fournir.

Le tableau 2 présente à titre indicatif les valeurs moyennes annuelles mesurées sur un site rural.

**Tableau 2 : Valeurs moyennes annuelles mesurées sur un site rural**

Espèce	Concentration moyenne ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
$\text{SO}_4^{2-}$	1310
$\text{NO}_3^-$	605
$\text{Cl}^-$	43
$\text{Na}^+$	83

K <sup>+</sup>	61
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	580
Ca <sup>2+</sup>	26
Mg <sup>2+</sup>	11
<hr/>	
	(µg/m <sup>3</sup> )
EC	0,27
OC	2,00
<hr/>	

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\*6) + 1 blanc terrain (soit 13\*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 d'échantillons 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, ...). Lors de problèmes techniques, les gestionnaires de site mettent en œuvre un rattrapage le plus rapidement possible en collaboration avec par 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 limites de détection, la précision et 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 matériau de référence et les résultats associés.

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. Le laboratoire fournira les résultats des 2 derniers CILs.

De même un audit du laboratoire pourra être demandé. La pratique du français est indispensable afin de faciliter les échanges avec les gestionnaires locaux des stations de prélèvement.

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.

Participation à des réunions :

Lors de l'organisation d'un séminaire regroupant l'ensemble des acteurs de l'observatoire MERA, le prestataire pourra être sollicité et devra participer à ces journées afin d'y présenter ses travaux, de transmettre des recommandations et de mieux connaître les opérateurs de terrains et les autres acteurs du dispositif.

Modèle de présentation de la proposition financière

	Prix HT	Prix TTC
Coût unitaire d'analyse des anions/cations sur filtre		
Coût unitaire d'analyse EC/OC sur filtre		
Coût annuel forfaitaire d'achat de filtres pour 1 station		
Coût annuel forfaitaire de transport pour 1 station		
Coût d'analyse des anions/cations pour 502 filtres (457 filtres +10%)		
Coût d'analyse de EC/OC pour 502 filtres (457 filtres +10%)		
Coût annuel forfaitaire d'achat de filtres pour 6 stations		
Coût annuel forfaitaire de transport pour 6 stations		
<b>Total général</b>		