



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



LOT 2

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

**Analyse des métaux lourds 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

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, particulaires
- 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 des métaux lourds dans les précipitations et les aérosols

Les métaux lourds sont mesurés dans deux types d'échantillons : (1) des eaux de précipitations collectées durant une durée d'échantillonnage de 4 semaines et (2) des particules (PM₁₀) collectées sur filtres avec une durée d'échantillonnage de 14 jours.

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

Tableau 1 : Liste de stations concernées par la mesure des métaux lourds

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)	LIGAIR
SAINT-NAZAIRE-LE-DESERT	Drôme (26)	ATMO Auvergne Rhône-Alpes
KERGOFF	Côtes-d'Armor (22)	AIRBREIZH

Les éléments à mesurer sont As, Cd, Ni et Pb. En 2nd priorité, et donc à chiffrer en option, le Cr, le Cu et le Zn pourront être mesurés.

Le laboratoire aura en charge :

- la gestion et le suivi des échantillons, c'est à dire la préparation des flacons et filtres, le conditionnement des caisses de transport (fournies par IMT Nord Europe) 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.

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

Prélèvement des eaux de précipitation

Les stations sont équipées d'un collecteur de précipitation appelé jauge mensuelle composée d'un entonnoir et d'une bouteille de 20L en polypropylène haute densité. La jauge reste en place 4 semaines 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 avant démontage avec une solution de rinçage de 250ml (déterminé préalablement par pesée au laboratoire) d'HNO₃ 1% (préparée à partir d'acide nitrique ultrapur à 65%, avec des concentrations < 0,005 mg/l pour As, Cd, Ni and Pb) et récupéré directement dans la bouteille. Par conséquent, des solutions de rinçage doivent être préparées soigneusement par le laboratoire.

Les prélèvements seront réalisés dans toutes les stations sur la même période, suivant un calendrier établi, pour des raisons d'exploitation et de comparaison des données.

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

- un entonnoir et une bouteille en polypropylène préalablement nettoyée pour la collecte

- un flacon de 250 mL d'acide nitrique à 1%v/v pour le rinçage de l'entonnoir du collecteur.
- 4 fois par an, un flacon préalablement nettoyé de 1L d'eau déminéralisée (eau ultra-pure, 18 MΩ) pour la réalisation du blanc terrain saisonnier avant échantillonnage + un flacon (GL45) préalablement nettoyé de 1L en polyéthylène haute densité pour sa récupération.

Seules les caisses de transport et les jauges (entonnoirs + bouteilles) sont fournies par IMT Nord Europe, les autres consommables sont à la 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 matériel de prélèvement devra être protégé de toute contamination (par exemple filmé ou placé dans des sacs zippés). 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 locaux.

Prélèvement sur filtre pour les aérosols

Les stations sont équipées de préleveurs automatiques pour le prélèvement sur 14 jours dans l'air ambiant des particules de taille inférieure à 10 µm (PM₁₀). Les filtres utilisés sont en fibre de quartz (PALLFLEX 2500 QUAT-UP, 47mm). Ces filtres sont placés par le laboratoire dans des coupelles portes-filtres, introduites dans un magasin spécifique (suivant les stations) ou placées dans des boîtes de pétri et sachets zippés. Le transfert des supports de prélèvement entre la station de mesure et le laboratoire n'aura lieu qu'une fois toutes les 4 semaines en même temps que les jauges.

Chaque envoi comportera 2 filtres échantillons ainsi qu'un filtre « blanc terrain » qui ne sera pas exposé mais devra être analysé. L'achat des filtres (3 par mois et par station) est à la charge du laboratoire qui s'assurera de leur qualité. Au démarrage du marché au moins 10 blancs de filtres seront à réaliser. Puis, à chaque changement de lot (NB. : plusieurs boîtes peuvent faire parties d'un même lot) ou au moins tous les 6 mois, 10 filtres du même lot pris au hasard seront analysés. Les résultats seront transmis à l'IMT Nord Europe afin de vérifier la qualité des filtres avant leur mise en service pour les prélèvements. Un filtre blanc, blanc de laboratoire, sera par ailleurs analysé à chaque fois qu'une série d'échantillons sera analysée par le laboratoire.

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.

Il utilisera des caisses de transport fournies par IMT Nord Europe. Les caisses de transport pèsent entre 10 et 14 kg au départ du laboratoire, les dimensions sont les suivantes : L600xI400xH550 mm

L'ensemble des éléments de prélèvements devra être étiqueté pour une bonne traçabilité et un bon suivi de fonctionnement (figure 2).

METAUX LOURDS AEROSOLS				
Identification :	ML_A	---	E C	___/___/___
	ML_A	---	E C	___/___/___
	ML_A	---	B T	___/___/___
	POLLuant_Matrice	STAtion	EChantillon/BancTerrain	JJ/MM/AA (date début)
Fonctionnement correct :	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
Observations :				
N° Lot Filtre :				

METAUX LOURDS PLUIES				
Identification :	ML_P	---	---	___/___/___
	POLLuant_Matrice	STAtion	EChantillon/BancTerrain	JJ/MM/AA (date début)
Fonctionnement correct :	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
Observations :				

Figure 2 : exemple d'étiquette d'identification des échantillons

Les sites de prélèvement n'étant pas occupés en permanence, le transport des échantillons devra être réalisé toutes les 4 semaines à une date fixe convenue d'avance avec le transporteur et le personnel de l'AASQA en charge de la station, les livraisons se feront à l'adresse de l'AASQA. Les échantillons prélevés devront être transmis le plus rapidement possible au laboratoire d'analyses, la durée de transport ne devant pas dépasser 24h.

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.

A réception des échantillons, le laboratoire devra envoyer à IMT Nord Europe un accusé de réception faisant état de la date de réception, de la station concernée et du détail des échantillons réceptionnés. Il pourra y être précisé des remarques concernant l'état des caisses de transport et du matériel réceptionné.

Préparation, traitement et analyse physico-chimique :

Blancs de réactifs de laboratoire

Des blancs de réactifs 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 métaux lourds 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 métaux lourds. Avant leur expédition sur site, des opérations liées à la propreté des matériels et au contrôle des solutions expédiées seront réalisées au laboratoire en prenant toutes les précautions nécessaires.

Pour les bouteilles et entonnoirs destinés à la mesure des métaux lourds, un nettoyage avec une solution d'acide nitrique (7%) sera réalisé puis plusieurs rinçages à l'eau ultrapure seront réalisés. La procédure de nettoyage devra être validée à chaque série par des "blancs bouteilles" (réalisation prenant en compte le système complet entonnoirs + jauges) et les résultats de ces « blancs bouteilles » seront transmis à IMT Nord Europe.

Les filtres ne nécessitent pas de pré-traitement. Ils seront placés par le laboratoire dans les coupelles portes-filtres, puis placés dans des sacs zippés.

Pré-acidification, stockage des échantillons et méthode d'analyse

Les échantillons de pluie seront acidifiés avec HNO_3 à 1% v/v dès réception au laboratoire directement dans les jauges et doivent rester dans les bouteilles d'échantillonnage 24h. Les échantillons de pluie sont ensuite stockés, traités et analysés suivant la **norme EN15841 : 2009**.

A réception au laboratoire, les filtres seront ôtés du magasin porte filtres puis stockés, traités et analysés suivant la **norme EN14902 : 2005**.

Chaque série de mesures fera l'objet d'une fiche de suivi transmise à 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 l'IMT Nord Europe.

Le tableau 2 présente à titre indicatif, les valeurs moyennes annuelles mesurées sur les sites ruraux. Comme précisé dans les normes, la limite de détection devra être inférieure à 20% de la concentration moyenne dans les échantillons.

Tableau 2 : Moyennes annuelles des concentrations observées sur des sites ruraux

Eléments	Moyennes annuelles Dans les pluies ($\mu\text{g/l}$)	Moyennes annuelles dans les PM_{10} (ng/filtre)
As	0,08	77,3
Cd	0,06	40,3
Ni	0,39	568
Pb	0,59	1546
Cu	0,65	709
Zn	7,20	4543
Cr	0,31	1103

Le nombre total annuel d'analyses pour les eaux de précipitations pour les 6 stations sur l'année est estimé à 180 analyses incluant : 1 échantillon et 1 blanc bouteille pour 6 stations pour 13 séries (de 4 semaines) ainsi qu'un blanc terrain par station par trimestre

Le nombre total annuel de filtres à analyser (pour les prélèvements sur filtre pour les aérosols) est estimé à 247 analyses incluant : 2 échantillons et 1 blanc terrain pour 6 stations pour 13 séries (de 4 semaines), ainsi qu'un 1 blanc laboratoire par 13 séries (à chaque série analytique).

Le nombre d'échantillons est donné à titre indicatif afin de permettre au laboratoire d'estimer au mieux les coûts de la prestation. Il dépend en effet d'éventuels problèmes techniques qui nécessiteraient alors des analyses supplémentaires (contamination, panne,...).

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, l'incertitude de mesure, 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 certifié 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, blancs laboratoire et des blancs matériels seront également transmis systématiquement.

Des confirmations d'analyses pourront être demandées. Ceci implique que les échantillons devront être stockés au frais et à l'abri de la lumière durant une période d'au moins 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 As, Cd, Ni, Pb par filtre		
Coût unitaire d'analyse As, Cd, Ni, Pb par échantillon de pluie		
Coût annuel forfaitaire d'achat de filtres pour 1 station		
Coût annuel forfaitaire de transport pour 1 station		
Options :		
1) Coût unitaire d'analyse Cr, Cu, Zn par filtre		
2) Coût unitaire d'analyse Cr, Cu, Zn par échantillon de pluie		
Coût annuel d'analyse As, Cd, Ni, Pb pour 247 filtres		
Coût annuel d'analyse As, Cd, Ni, Pb pour 180 par échantillon de pluie		
Coût annuel forfaitaire d'achat de filtres pour 6 stations		
Coût annuel forfaitaire de transport pour 6 stations		
Options :		
1) Coût annuel d'analyse Cr, Cu, Zn pour 247 filtres		
2) Coût annuel d'analyse Cr, Cu, Zn pour 180 échantillons de pluie		
Total		