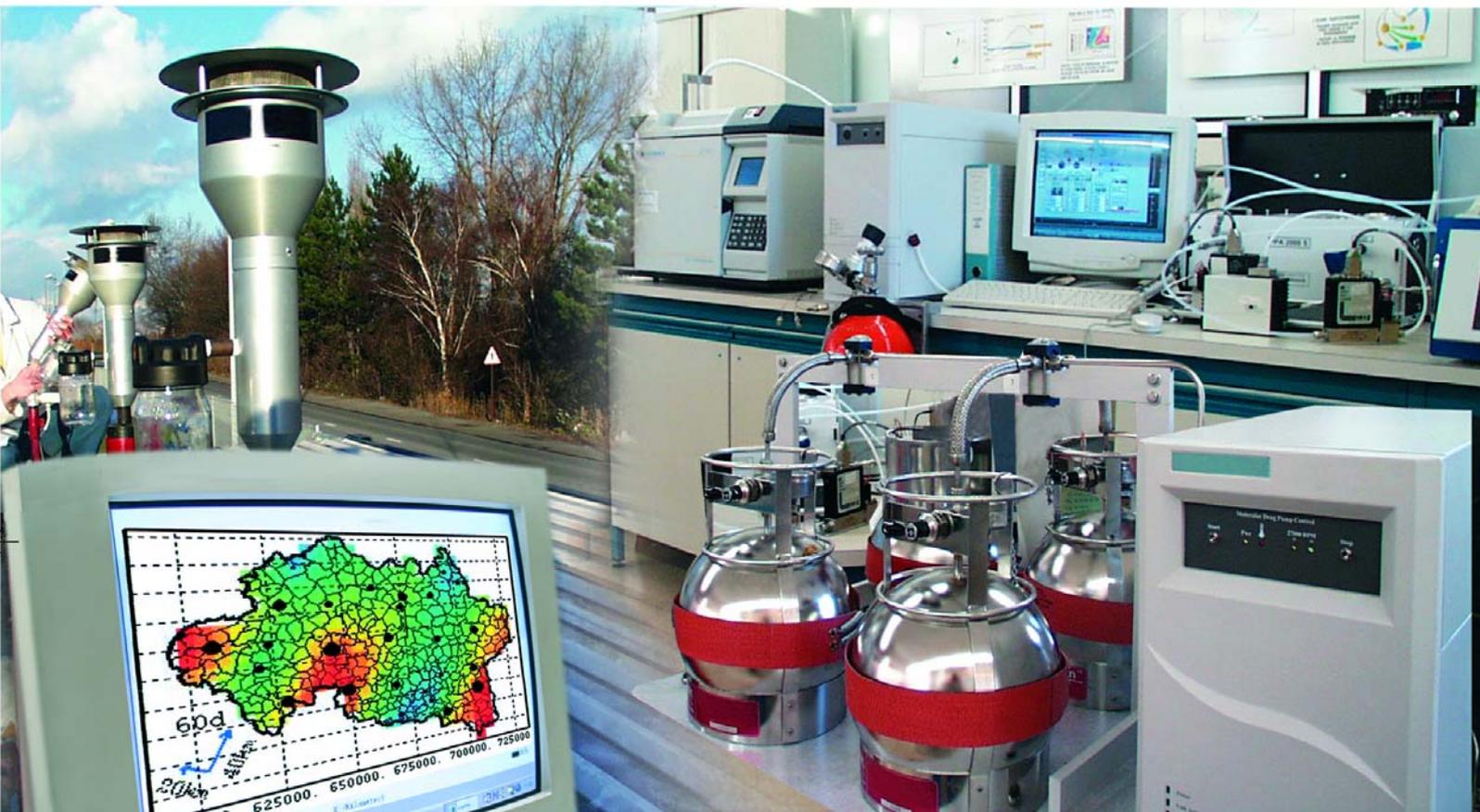




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie des particules  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$

**Caractérisation chimique des particules**

**Aspects techniques et métrologiques**

Décembre 2009

Programme 2009

S.VERLHAC, L.CHIAPPINI







## PREAMBULE

# Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement. Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat du Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France, coordonné au plan technique par l'ADEME, en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

**L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.**



# Caractérisation chimique des particules

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

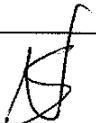
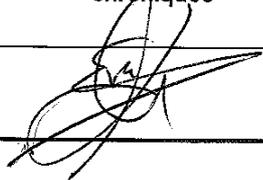
## Aspects techniques et métrologiques

Programme financé par la  
Direction Générale de l'Énergie et du Climat (DGEC)

2009

**S. VERLHAC, L. CHIAPPINI**

Ce document comporte 22 pages (hors couverture et annexes)

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Stéphane VERLHAC	Eva LEOZ GARZIANDIA	Martine RAMEL
<b>Qualité</b>	Technicien unité CIME Direction des risques chroniques	Responsable unité CIME Direction des risques chroniques	Responsable LCSQA / INERIS Direction des risques chroniques
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>6</b>
<b>1. CONTEXTE</b> .....	<b>7</b>
<b>2. EVALUATION DES NIVEAUX DE BLANC DES FILTRES</b> .....	<b>7</b>
2.1 Conditionnement .....	8
2.2 Homogénéité des lots de filtre .....	8
2.3 Homogénéité d'un filtre .....	9
<b>3. CONSERVATION</b> .....	<b>11</b>
3.1 Déroulement des essais .....	11
3.2 Résultats d'analyses .....	12
3.2.1 Anions / Cations.....	12
3.2.2 EC / OC .....	15
3.3 Discussion des Résultats .....	16
3.3.1 Conservation à -18°C .....	16
3.3.2 Conservation à 6°C.....	17
3.3.3 Conservation à 20°C.....	18
3.4 Bilan des pertes totales .....	19
<b>4. INTERCOMPARAISON JRC</b> .....	<b>20</b>
<b>5. CONCLUSION</b> .....	<b>21</b>
<b>6. REFERENCES</b> .....	<b>22</b>
<b>7. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>22</b>

## **RESUME**

Depuis janvier 2008, le LCSQA INERIS assure en collaboration avec les AASQA le suivi d'un dispositif de prélèvement des PM10 sur quelques sites en France, appelé CARA, en vue d'effectuer une spéciation chimique des particules (anions, cations, carbone organique et élémentaire). Pour ce faire, des méthodes harmonisées tant au niveau national qu'euro péen ont été utilisées.

En parallèle des analyses des filtres du dispositif, une étude des blancs de filtres fournis aux AASQA pour les prélèvements a été réalisée. Les résultats obtenus ont validé le protocole de conditionnement des filtres utilisé jusqu'à présent.

De plus, les échantillons prélevés comportant une partie non négligeable d'espèces chimiques volatiles, des conditions de stockages inférieures à 0°C et de transports n'excédant pas 20°C étaient préconisées. Le LCSQA a évalué en 2009 ces préconisations.

Les essais ont porté sur l'évaluation de la conservation des filtres à -18°, 6 et 20°C durant 3 et 7 jours.

Cette étude a mis en évidence un problème de répétabilité sur l'analyse de certains anions et cations provenant probablement de la phase de minéralisation des filtres. Une étude portant sur ce sujet devra être réalisée en 2010.

Sur l'ensemble des essais réalisés, les pertes en matières inorganiques sont négligeables.

Concernant la matière carbonée, les pertes peuvent atteindre 8% lors d'une conservation à 20°C pendant 7 jours. La maîtrise de la température lors du stockage et du transport par glacière reste préconisée.

Enfin au cours de l'année 2009, l'INERIS a participé à un exercice d'intercomparaison européen sur l'analyse du carbone organique et élémentaire. Les résultats obtenus ont été satisfaisants. De plus, le LCSQA a participé aux groupes CEN 34 et CEN 35 pour la normalisation des prélèvements d'anions et cations et du carbone organique et élémentaire.

## **1. CONTEXTE**

Au début de l'année 2008, le LCSQA a mis en œuvre un dispositif de caractérisation chimique des PM, appelé CARA. Ce dispositif consiste, en pratique, à effectuer, au sein des AASQA, des prélèvements de particules sur quelques sites en France, en vue de réaliser une spéciation chimique sur une sélection de ces échantillons. Il a pour objectif de contribuer à apporter des informations sur l'origine des PM, en situations de fortes concentrations ou d'autres situations d'intérêts.

Depuis la mise en place des prélèvements en janvier 2008 jusqu'à fin 2009, deux rapports [1] [2] ont eu pour objectifs de présenter les résultats des analyses en les corrélant à la modélisation et d'effectuer un bilan de la mise en œuvre technique du dispositif.

Parallèlement à la mise en œuvre du dispositif, des travaux sur les aspects techniques et métrologiques ont été effectués, notamment sur les blancs de laboratoire avant prélèvement ainsi que sur l'influence de la température de stockage des filtres après prélèvement.

En effet, un point important est que le prélèvement soit effectué dans des conditions de température proches de 20°C, afin de ne pas volatiliser les espèces chimiques sensibles à ce phénomène, de même les conditions de transport et stockage des filtres doivent être contrôlées.

L'influence de la température lors du transport et du stockage des filtres sur les espèces volatiles (anions, cations et espèces organiques) a ainsi été étudiée, et les protocoles de prélèvement et transport adaptés, le cas échéant.

Au cours de l'année 2009, l'INERIS a participé à un exercice d'intercomparaison européen sur l'analyse du carbone organique et élémentaire et a obtenu des résultats cohérents avec les autres laboratoires participants.

## **2. EVALUATION DES NIVEAUX DE BLANC DES FILTRES**

Dans le cadre de CARA, il a été choisi de mesurer :

- Des espèces inorganiques, sous forme d'ions :  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Les analyses ont été effectuées par chromatographie ionique selon les normes NF EN ISO 10304 [5] et NF EN ISO 14911 [6] après minéralisation dans l'eau.

- Le carbone organique (noté OC) et le carbone élémentaire (noté EC)

Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode d'analyse de référence. Toutefois, un programme européen en cours (EUSAAR<sup>1</sup>) a notamment pour objet de définir une méthode commune d'analyse de EC et OC utilisable dans le cadre de l'EMEP<sup>2</sup>. Le type d'analyse (TOT, pour Thermal-Optical Transmittance), ainsi que le programme de température ont été fixés, et les analyses réalisées selon ce protocole.

Pour des raisons pratiques, les prélèvements CARA se font sur un seul filtre en quartz, adapté à la mesure du carbone mais pas idéal pour la mesure des anions et cations. En effet les filtres en quartz sont réputés pour présenter des valeurs de blanc en anion et cation assez élevées. C'est pourquoi la maîtrise des niveaux de blanc est primordiale

## **2.1 CONDITIONNEMENT**

Le protocole de conditionnement des filtres utilisés dans le cadre des prélèvements CARA a été défini suivant les recommandations du guide de prélèvement des HAP [3].

Ce protocole consiste à calciner les filtres à 500°C pendant 2h.

Les filtres sont calcinés par lot de 50.

## **2.2 HOMOGENEITE DES LOTS DE FILTRE**

Les filtres étant conditionnés par lot de 50, l'homogénéité des blancs a été évaluée sur 10 filtres choisis de manière cohérente (1 filtre tous les 5 filtres) pour obtenir une bonne représentativité parmi un lot. Les valeurs mesurées ont été ramenées à un volume type de prélèvement de 720 m<sup>3</sup>. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

---

<sup>1</sup> EUSAAR : European Supersites for Atmospheric Aerosol Research ([www.eusaar.net](http://www.eusaar.net))

<sup>2</sup> EMEP : European Monitoring and Evaluation Programme

Tableau 1

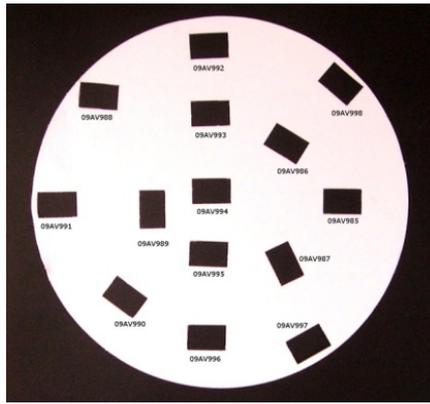
Résultats des essais sur l'homogénéité d'un lot de 50 filtres en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ramenés à un volume de prélèvement type de  $720\text{ m}^3$  ( $n=10$ )

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	moyenne	Limite de quantification
$\text{Cl}^-$	< LQ	0,03
$\text{NO}_3^-$	< LQ	0,01
$\text{SO}_4^{2-}$	< LQ	0,01
$\text{Na}^+$	< LQ	0,70
$\text{NH}_4^+$	< LQ	0,03
$\text{K}^+$	< LQ	0,01
$\text{Mg}^{2+}$	< LQ	0,01
$\text{Ca}^{2+}$	< LQ	0,07
OC	< LQ	0,03
EC	< LQ	0,03
TC	< LQ	0,03

Les résultats obtenus sont satisfaisants. Aucune différence significative n'a été constatée sur l'ensemble du lot. Le protocole de conditionnement choisi est donc adapté.

### 2.3 HOMOGENEITE D'UN FILTRE

Les analyses après prélèvements étant effectuées uniquement sur un poinçon et non pas sur la totalité du filtre, l'homogénéité d'un blanc de filtre avant prélèvement a été évaluée. Pour ce faire 14 poinçons ont été réalisés sur un filtre conditionné (photo 1) et analysés en anions et cations.



*Photo 1*

*Filtre après 14 poinçons*

Les résultats sont présentés dans le tableau 2. Les valeurs mesurées ont été ramenées à un volume de prélèvement de 720 m<sup>3</sup>.

*Tableau 2*

*Résultats des essais sur l'homogénéité d'un filtre en anions et cations en µg.m<sup>-3</sup> ramenés à un volume de prélèvement type de 720 m<sup>3</sup> (n=14)*

µg/m <sup>3</sup>	moyenne	écart type	Limite de quantification
Cl <sup>-</sup>	0,05	0,04	0,03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,03	0,01	0,01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,03	0,01	0,01
Na <sup>+</sup>	<LQ	-	0,70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<LQ	-	0,03
K <sup>+</sup>	0,14	0,05	0,01
Mg <sup>2+</sup>	0,03	0,01	0,01
Ca <sup>2+</sup>	0,07	0,00	0,07

L'écart type sur les moyennes des concentrations sur chacune des espèces chimiques analysées est satisfaisant.

Pour mémoire, l'évaluation de l'homogénéité des concentrations en EC et OC sur un échantillon réel avait été présentée lors d'un précédent rapport [1]. Les résultats obtenus sont rappelés dans le tableau 3.

Tableau 3: Résultats des essais sur l'homogénéité du carbone sur plusieurs échantillons (n = 14)

	OC	EC	TC
Moyenne ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	16,15	7,17	23,32
Ecart type (%)	1,23	3,11	1,33

### 3. CONSERVATION

Pour mémoire, les filtres prélevés dans le cadre du dispositif CARA doivent être stockés à une température négative. Le transport doit s'effectuer par glacière à une température n'excédant pas 20°C. Le protocole de prélèvement et de conservation des échantillons est rappelé en annexe III.

#### 3.1 DEROULEMENT DES ESSAIS

Les essais se sont déroulés les 19, 20 et 21 juillet 2009. Trois prélèvements de 24h ont été effectués par un DA80 muni d'une tête PM10 à un débit de 30 m<sup>3</sup>/h. Les trois filtres résultant des prélèvements ont été chacun conservé dans des conditions de températures différentes :

- Le filtre du 19 juillet à 6°C (température correspondant à un transport en glacière (boîte isotherme avec pains de glace) et température maximale de conservation conseillée pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant [3]).

Le transport à une température négative est assez contraignant et couteux à assurer et à mettre en œuvre, c'est pourquoi, le transport à 6°C est privilégié.

- Le filtre du 20 juillet à 20°C (température maximale imposée par la norme NF EN 15549 [4])

La conservation à 20°C correspond aussi à la température maintenue dans les stations de prélèvements des AASQA. Pour des raisons d'organisation, le stockage d'un filtre intra-DA80 pendant plusieurs jours après prélèvement est parfois nécessaire. La température interne du DA80 devant être contrôlée dans ce cas.

- Le filtre du 21 juillet à -18°C (température optimale de conservation)

La conservation des filtres s'est faite dans trois glacières de volumes identiques. Les filtres ont été laissés dans leur porte-filtre afin de simuler le stockage dans un DA80. Ainsi le cas le plus défavorable a été étudié.

L'analyse de chaque filtre a été effectuée dans la journée suivant le prélèvement, puis après 3 jours de stockage (J3) (2 jours pour la conservation à -18°C) et enfin après 7 jours de stockage (J7). Toutes les analyses ont été triplées afin d'en évaluer la répétabilité.

L'homogénéité du dépôt sur un filtre en EC/OC ayant déjà été évaluée et approuvée [1], chaque analyse a été effectuée sur un poinçon de 1.5 cm<sup>2</sup> pour EC/OC. Un poinçon de diamètre 47mm (17.35 cm<sup>2</sup>) a été effectué pour l'analyse des anions / cations.

## **3.2 RESULTATS D'ANALYSES**

### **3.2.1 ANIONS / CATIONS**

Le tableau 4 rassemble tous les résultats d'analyses obtenus pour les anions et cations. Les résultats ont été ramenés à un volume de prélèvement type de 720 m<sup>3</sup>. Chaque analyse a été triplée afin de calculer une dispersion sur les 3 réplicats (valeur de l'écart type divisé par la moyenne). Les valeurs surlignées correspondent aux valeurs présentant une dispersion élevée.

On notera que ce problème de dispersion concerne principalement les cations, en particulier l'ammonium. Le laboratoire d'analyse a écarté l'hypothèse d'une dérive, d'un effet mémoire ou d'un problème de coélution sur l'appareil d'analyse. Des travaux supplémentaires devront être menés en 2010 pour tenter d'expliquer ce phénomène probablement lié à une phase de minéralisation incomplète.

Le tableau 5 reprend les données issues du tableau 4 après soustraction des valeurs aberrantes. Pour les filtres du 19 juillet analysés à J0 (noté 19A-0 dans le tableau), aucune des valeurs d'ammonium n'a pu être écartée du fait de leur hétérogénéité. Les trois valeurs ont été conservées.

Tableau 4

Résultats d'analyses anions / cations : concentration en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en fonction du jour d'analyse et de la température de conservation.

	filtres	Cl- ( $\mu\text{g/m}^3$ )	NO <sub>3</sub> - ( $\mu\text{g/m}^3$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{g/m}^3$ )	Na+ ( $\mu\text{g/m}^3$ )	NH <sub>4</sub> + ( $\mu\text{g/m}^3$ )	K+ ( $\mu\text{g/m}^3$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu\text{g/m}^3$ )	Ca <sup>2+</sup> ( $\mu\text{g/m}^3$ )
6°C	19A-0	0.92	0.99	1.48	1.38	0.36	0.11	0.09	0.14
		1.02	1.06	1.57	1.47	1.20	0.19	0.17	0.48
		0.93	1.04	1.49	1.32	0.65	0.19	0.07	0.19
	dispersion	5.9%	3.8%	3.4%	5.6%	57.7%	29.8%	47.1%	68.1%
	19A-3	0.93	0.99	1.49	1.29	0.35	0.14	0.07	0.12
		0.97	1.01	1.51	1.31	0.33	0.17	0.08	0.15
0.92		1.01	1.50	1.27	0.41	0.18	0.08	0.14	
dispersion	3.0%	1.4%	0.7%	1.7%	10.8%	11.2%	5.6%	9.9%	
19A-7	0.92	0.98	1.47	1.23	0.30	0.13	0.07	0.13	
	0.95	1.04	1.53	1.27	0.32	0.20	0.07	0.13	
	0.93	1.03	1.49	1.30	0.31	0.16	0.08	0.14	
dispersion	2.1%	3.3%	2.0%	2.6%	3.3%	20.0%	5.5%	6.9%	
20°C	20A-0	0.42	0.98	1.24	0.90	2.22	0.25	0.12	0.31
		0.39	0.95	1.24	0.93	0.15	0.12	0.13	0.47
		0.41	0.98	1.24	0.95	0.21	0.14	0.12	0.42
	dispersion	4.5%	2.1%	0.1%	2.7%	137.2%	40.4%	5.8%	20.5%
	20A-3	0.39	0.97	1.22	0.73	0.15	0.14	0.12	0.36
		0.39	0.95	1.25	0.72	0.14	0.12	0.12	0.49
0.39		0.98	1.26	0.71	0.14	0.05	0.12	0.47	
dispersion	0.4%	2.0%	1.4%	1.0%	6.1%	43.6%	1.3%	15.7%	
20A-7	0.38	0.92	1.22	0.71	0.15	0.13	0.11	0.34	
	0.37	0.96	1.22	0.71	0.15	0.16	0.12	0.40	
	0.39	0.94	1.22	0.71	0.10	0.16	0.11	0.41	
dispersion	3.0%	2.0%	0.4%	0.0%	20.1%	9.8%	5.3%	9.3%	
-18°C	21A-0	0.04	0.79	1.20	0.70	0.28	0.16	0.11	0.43
		0.03	0.77	1.15	0.70	0.36	0.19	0.10	0.44
		0.05	0.79	1.18	0.70	0.32	0.14	0.10	0.51
	dispersion	17.2%	1.9%	2.1%	0.0%	12.5%	16.6%	7.2%	9.5%
	21A-2	0.04	0.75	1.15	0.70	0.26	0.09	0.10	0.49
		0.04	0.76	1.14	0.70	0.26	0.15	0.10	0.50
0.13		0.83	1.24	0.70	2.29	0.26	0.13	0.67	
dispersion	72.4%	5.9%	4.5%	0.0%	125.3%	51.0%	15.2%	17.8%	
21A-7	0.04	0.77	1.17	0.70	0.34	0.19	0.11	0.36	
	0.04	0.75	1.16	0.70	0.28	0.16	0.11	0.52	
	0.05	0.76	1.19	0.70	0.29	0.16	0.10	0.48	
dispersion	8.6%	1.1%	1.4%	0.0%	11.7%	10.6%	6.8%	18.6%	

Tableau 5

Résultats d'analyses anions / cations après retrait des valeurs aberrantes :  
concentration en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en fonction du jour d'analyse et de la température de  
conservation.

	filtres	Cl- ( $\mu\text{g/m}^3$ )	NO <sub>3</sub> - ( $\mu\text{g/m}^3$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{g/m}^3$ )	Na+ ( $\mu\text{g/m}^3$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{g/m}^3$ )	K+ ( $\mu\text{g/m}^3$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu\text{g/m}^3$ )	Ca <sup>2+</sup> ( $\mu\text{g/m}^3$ )
6°C	19A-0	0.92	0.99	1.48	1.38	0.36	0.11	0.09	0.14
		1.02	1.06	1.57	1.47	1.20	0.19		
		0.93	1.04	1.49	1.32	0.65	0.19	0.07	0.19
	dispersion	5.9%	3.8%	3.4%	5.6%	57.7%	29.8%	12.4%	23.9%
	19A-3	0.93	0.99	1.49	1.29	0.35	0.14	0.07	0.12
		0.97	1.01	1.51	1.31	0.33	0.17	0.08	0.15
		0.92	1.01	1.50	1.27	0.41	0.18	0.08	0.14
	dispersion	3.0%	1.4%	0.7%	1.7%	10.8%	11.2%	5.6%	9.9%
	19A-7	0.92	0.98	1.47	1.23	0.30	0.13	0.07	0.13
		0.95	1.04	1.53	1.27	0.32	0.20	0.07	0.13
		0.93	1.03	1.49	1.30	0.31	0.16	0.08	0.14
	dispersion	2.1%	3.3%	2.0%	2.6%	3.3%	20.0%	5.5%	6.9%
20°C	20A-0	0.42	0.98	1.24	0.90		0.25	0.12	0.31
		0.39	0.95	1.24	0.93	0.15	0.12	0.13	0.47
		0.41	0.98	1.24	0.95	0.21	0.14	0.12	0.42
	dispersion	4.5%	2.1%	0.1%	2.7%	24.2%	40.4%	5.8%	20.5%
	20A-3	0.39	0.97	1.22	0.73	0.15	0.14	0.12	0.36
		0.39	0.95	1.25	0.72	0.14	0.12	0.12	0.49
		0.39	0.98	1.26	0.71	0.14		0.12	0.47
	dispersion	0.4%	2.0%	1.4%	1.0%	6.1%	11.2%	1.3%	15.7%
	20A-7	0.38	0.92	1.22	0.71	0.15	0.13	0.11	0.34
		0.37	0.96	1.22	0.71	0.15	0.16	0.12	0.40
		0.39	0.94	1.22	0.71	0.10	0.16	0.11	0.41
	dispersion	3.0%	2.0%	0.4%	0.0%	20.1%	9.8%	5.3%	9.3%
-18°C	21A-0	0.04	0.79	1.20	0.70	0.28	0.16	0.11	0.43
		0.03	0.77	1.15	0.70	0.36	0.19	0.10	0.44
		0.05	0.79	1.18	0.70	0.32	0.14	0.10	0.51
	dispersion	17.2%	1.9%	2.1%	0.0%	12.5%	16.6%	7.2%	9.5%
	21A-2	0.04	0.75	1.15	0.70	0.26	0.09	0.10	0.49
		0.04	0.76	1.14	0.70	0.26	0.15	0.10	0.50
			0.83	1.24	0.70		0.26	0.13	0.67
	dispersion	7.2%	5.9%	4.5%	0.0%	1.5%	51.0%	15.2%	17.8%
	21A-7	0.04	0.77	1.17	0.70	0.34	0.19	0.11	0.36
		0.04	0.75	1.16	0.70	0.28	0.16	0.11	0.52
		0.05	0.76	1.19	0.70	0.29	0.16	0.10	0.48
	dispersion	8.6%	1.1%	1.4%	0.0%	11.7%	10.6%	6.8%	18.6%

### 3.2.2 EC / OC

Le tableau 6 rassemble tous les résultats d'analyses obtenus pour la quantification du carbone élémentaire et organique. Chaque analyse a été triplée afin de calculer une dispersion des réplicats (valeur de l'écart type divisé par la moyenne).

Tableau 6

Résultats d'analyses EC / OC : concentration en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en fonction du jour d'analyse et de la température de conservation.

	filtres	OC ( $\mu\text{g/m}^3$ )	EC ( $\mu\text{g/m}^3$ )	TC ( $\mu\text{g/m}^3$ )
6°C	19A-0	1.72	0.25	1.97
	19A-0	1.75	0.22	1.97
	19A-0	1.74	0.25	1.99
	dispersion	0.9%	6.6%	0.5%
	19A-3	1.66	0.18	1.85
	19A-3	1.66	0.19	1.85
	19A-3	1.67	0.18	1.85
	dispersion	0.3%	2.2%	0.1%
	19A-7	1.60	0.17	1.78
	19A-7	1.66	0.19	1.85
	19A-7	1.62	0.19	1.81
	dispersion	1.8%	4.8%	2.1%
20°C	20A-0	2.17	0.46	2.62
	20A-0	2.18	0.46	2.64
	20A-0	2.39	0.51	2.90
	dispersion	5.5%	6.4%	5.6%
	20A-3	2.17	0.49	2.66
	20A-3	2.18	0.45	2.63
	20A-3	2.18	0.45	2.63
	dispersion	0.3%	5.0%	0.7%
	20A-7	2.05	0.40	2.45
	20A-7	2.06	0.41	2.47
	20A-7	2.10	0.41	2.51
	dispersion	1.4%	1.3%	1.3%

Tableau 6 (suite)

Résultats d'analyses EC / OC : concentration en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en fonction du jour d'analyse et de la température de conservation.

-18°C	21A-0	4.94	1.11	6.06
	21A-0	5.00	1.12	6.12
	21A-0	4.85	1.11	5.96
	dispersion	1.5%	0.6%	1.3%
	21A-2	4.73	1.06	5.79
	21A-2	4.79	1.09	5.88
	21A-2	4.93	1.09	6.02
	dispersion	2.1%	1.4%	1.9%
	21A-7	4.74	1.02	5.76
	21A-7	5.02	1.05	6.07
	21A-7	4.92	1.07	5.98
	dispersion	2.8%	2.2%	2.7%

Globalement, les analyses en OC et EC présentent des valeurs de dispersion faibles.

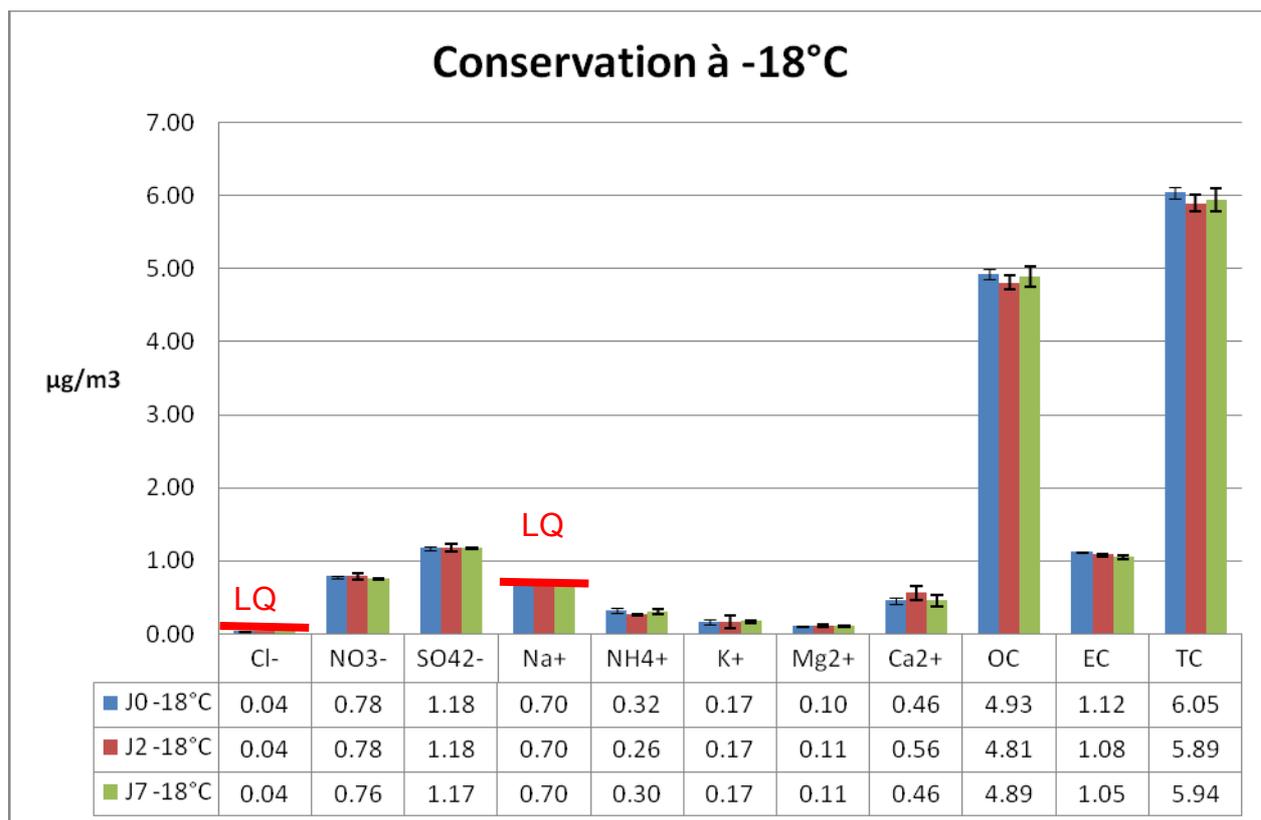
### 3.3 DISCUSSION DES RESULTATS

Pour l'exploitation des résultats, une moyenne a été calculée à partir des données du tableau 5 obtenues pour chaque analyse. Pour chaque température de conservation, un graphique représentant l'évolution de la concentration de chaque composé en fonction du temps de conservation a été tracé. L'écart type correspondant à chaque moyenne a été reporté sur le graphique. Les moyennes correspondantes sont données pour chaque composé.

#### 3.3.1 CONSERVATION A -18°C

Le graphique 1 représente l'évolution de la concentration de chaque composé en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  lors d'une conservation à -18°C. Les données indiquées correspondent à la concentration moyenne de chaque ion à la fin du prélèvement (en bleu) au bout de deux jours (en rouge) et au bout de sept jours (en vert).

Pour chaque composé, on constate une bonne stabilité de la concentration dans le temps. Cette température permet une conservation adéquate de la matière organique et inorganique.

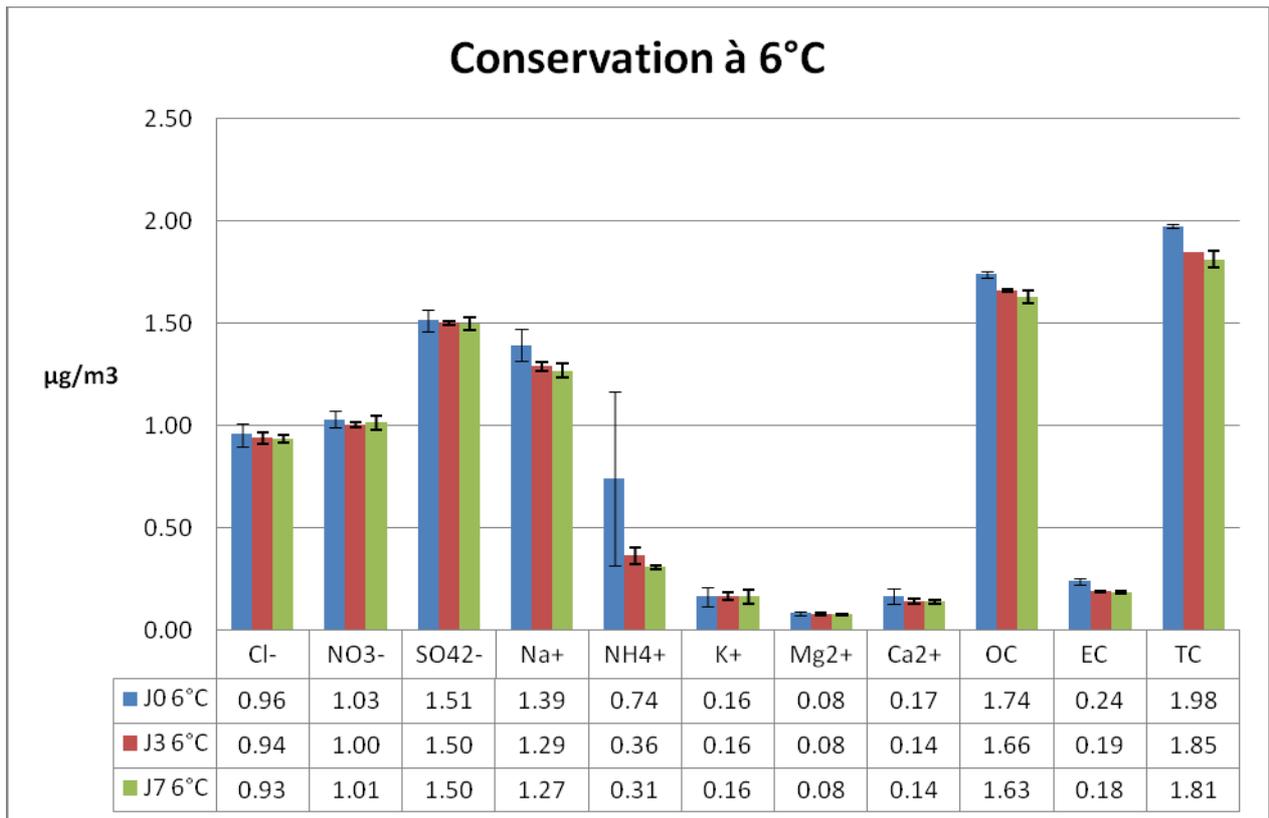


*Graphique 1*

*Conservation de la matière organique et inorganique à -18°C : concentration moyenne en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de chaque composé à J0, J2 et J7*

### 3.3.2 CONSERVATION A 6°C

Le graphique 2 représente l'évolution de la concentration de chaque composé en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  lors d'une conservation à 6°C. Les données indiquées correspondent à la concentration moyenne de chaque ion à la fin du prélèvement (en bleu) au bout de trois jours (en rouge) et au bout de sept jours (en vert)



*Graphique 2*

*Conservation de la matière organique et inorganique à 6°C: concentration moyenne en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de chaque composé à J0, J3 et J7*

Pour l'ammonium, on constate une perte importante au bout de 7 jours mais qui n'est cependant pas significative compte tenu de la forte dispersion des résultats à J0.

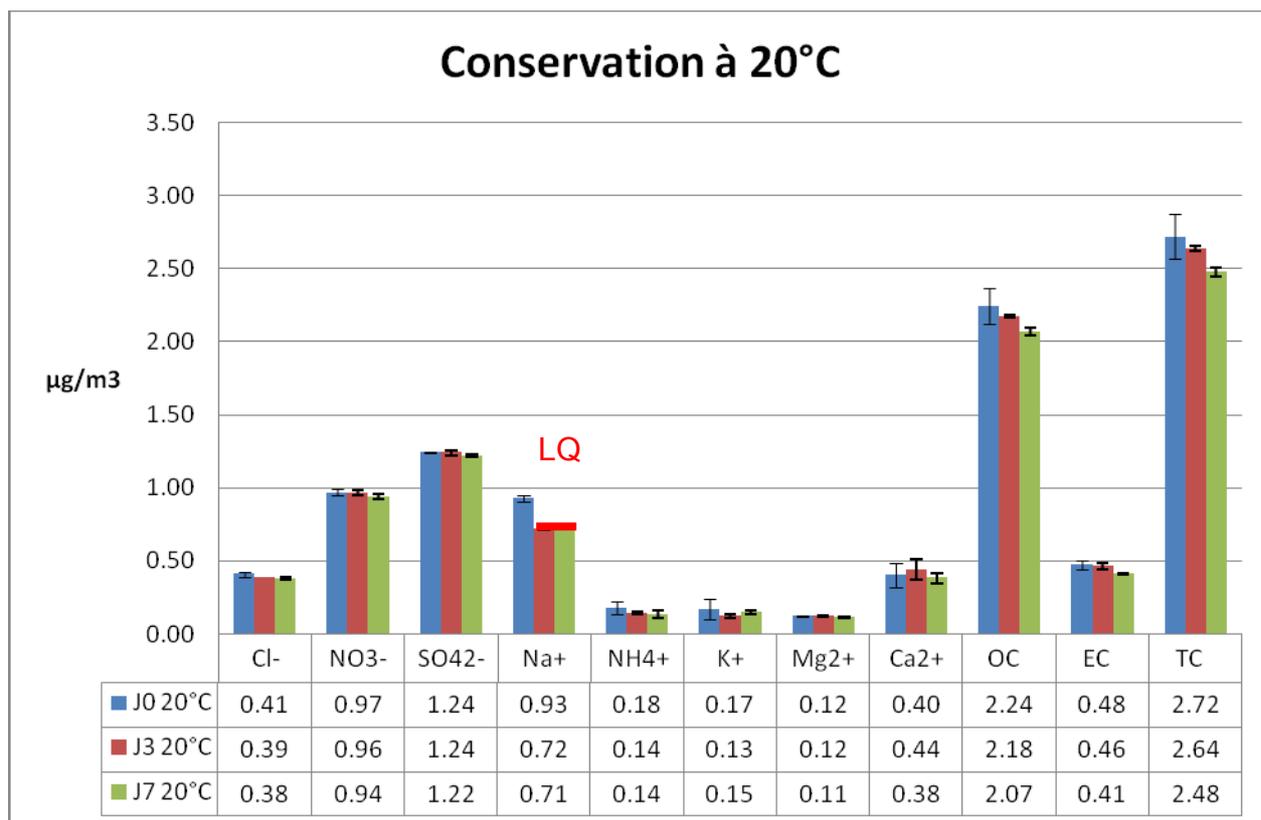
Notons la perte de l'ordre de 4% de carbone organique au bout de 3 jours, et de 6% au bout de 7 jours. Cette perte est du même ordre de grandeur que la perte en carbone total.

A J7, la perte observée représente 6% de la masse totale initiale.

### 3.3.3 CONSERVATION A 20°C

Le graphique 3 représente l'évolution de la concentration de chaque composé en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  lors d'une conservation à 20°C. Les données indiquées correspondent à la concentration moyenne de chaque ion à la fin du prélèvement (en bleu) au bout de trois jours (en rouge) et au bout de sept jours (en vert)

Comme pour la conservation à 6°C, on constate une perte en matière carbonée.



*Graphique 3*

*Conservation de la matière organique et inorganique à 20°C: concentration moyenne en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de chaque composé à J0, J3 et J7*

A 20°C, malgré les faibles concentrations mesurées, la matière inorganique semble bien conservée. La perte en matière carbonée est légèrement supérieure que lors de la conservation à 6°C et atteint 8%.

A J7, la perte observée représente 9% de la masse totale initiale.

### 3.4 BILAN DES PERTES TOTALES

Le tableau 7 présente les pourcentages de pertes en masse totale (EC/OC + anions/cations) lors des conservations à 6°C et 20°C à J0, J3 et J7.

Tableau 7

*Bilan des pertes en masse totale lors des conservations à 6 et 20°C*

	6°C	20°C
J3	4%	5%
J7	6%	9%

En fonction des conditions et du temps de stockage, la perte de matière en masse sur le filtre peut atteindre 9%. Les conditions de stockage et de transport des échantillons doivent donc être maîtrisées au mieux afin de minimiser les pertes.

#### **4. INTERCOMPARAISON JRC**

Le Laboratoire européen de référence de la pollution de l'air (ERLAP<sup>3</sup>) du Centre Commun de Recherche (JRC<sup>4</sup>) de la Commission Européenne a organisé une intercomparaison sur la mesure du carbone organique et élémentaire au moyen d'analyses thermo-optique. Participaient, entre autres, certains membres du réseau AQUILA<sup>5</sup>. L'Ineris, seul participant français, a obtenu des résultats satisfaisants.

Le rapport de l'intercomparaison est disponible en annexe I.

---

<sup>3</sup> ERLAP : European Reference Laboratory of Air Pollution

<sup>4</sup> JRC : Joint Research Center

<sup>5</sup> AQUILA : Air Quality Reference Laboratories

## **5. CONCLUSION**

Le but de ce travail était d'effectuer des travaux sur les aspects techniques et métrologiques des prélèvements du dispositif CARA, notamment sur les blancs de laboratoire avant prélèvement ainsi que sur l'influence de la température de stockage des filtres après prélèvement.

L'étude menée sur les filtres fournis aux AASQA a montré des valeurs de blanc satisfaisantes en anions et cations ainsi qu'en EC et OC compte tenu de l'utilisation de filtre en quartz. Le protocole de calcination des filtres par lot de 50 a été validé par des résultats d'homogénéité cohérents.

Pour évaluer l'influence de la température de stockage sur les échantillons, trois prélèvements sur filtres en quartz suivant le protocole CARA ont été effectués puis conservés à trois températures différentes représentatives des préconisations normatives ou des pratiques habituelles des AASQA et des laboratoires.

Les résultats ont confirmé que le stockage reste optimal à -18°C pour la conservation de la partie volatile des PM. Malgré de faibles concentrations mesurées, au bout de 7 jours de conservation à 20°C (cas le plus défavorable), les pertes en composés inorganiques sont négligeables. Au contraire une perte en matière carbonée de 8% a été constatée dans ces mêmes conditions.

Il est à noter que les pertes de matière peuvent atteindre 9% de la masse totale dans les cas les plus défavorables.

Cette étude a confirmé l'importance de la maîtrise de la température de conservation et de transport des échantillons après prélèvement.

Les préconisations initiales du dispositif CARA concernant le stockage des filtres prélevés à -18°C et le transport par glacière restent donc inchangées et doivent impérativement être maîtrisées.

Bien que la conservation paraisse relativement garantie lors d'un stockage intra DA80, le risque de pollution l'est tout autant. Il est donc recommandé de minimiser autant que possible ce temps de stockage.

Dans la continuité du programme CARA, il serait souhaitable d'associer des essais portant sur l'étude des risques de pollution au cours de la vie d'un filtre. (Lors des différents transports, du stockage sur le passeur du DA80 etc.)

La mauvaise répétabilité obtenue sur les analyses d'ammonium et de certains cations nous indique qu'il serait souhaitable d'effectuer une étude portant sur ce sujet.

De plus, les résultats obtenus par l'INERIS lors d'une intercomparaison européenne sur l'analyse du carbone organique et élémentaire ont conforté le choix de la technique et du protocole adopté pour ce type d'analyses.

Enfin, le LCSQA a participé aux groupes CEN 34 et CEN 35 pour la normalisation des prélèvements d'anions et cations et du carbone organique et élémentaire.

## 6. REFERENCES

[1] Caractérisation chimique des particules, LCSQA, Aymoz Gilles, décembre 2008

[2] Caractérisation chimique des particules, Bilan des campagnes de janvier 2008 à janvier 2009, LCSQA, Aymoz Gilles, juin 2009

[3] Rapport de recommandation pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant, LCSQA, LEOZ-GARZANDIA Eva, avril 2008

[4] Norme NF EN 15549 : Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration de benzo[a]pyrène dans l'air ambiant

[5] Norme NF EN ISO 10304 : Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide

[6] Norme NF EN ISO 14911 : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique, des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  dissous

## 7. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe I	Results of the first EC/OC comparison exercise for National Air Quality Reference Laboratories	12
Annexe II	Fiche LCSQA CARA 2009	5
Annexe III	Protocole de prélèvement CARA	4

## **Annexe I**

### **Results of the first EC/OC comparison exercise for National Air Quality Reference Laboratories**

# Results of the first EC/OC comparison exercise for National Air Quality Reference Laboratories – Draft report

Although thermal-optical analysis is a widely used method to quantify elemental and organic carbon (EC/OC) in PM samples, information on the comparability of different analytical protocols is scarce and there is no clear indication of the expected uncertainty range in currently available carbon measurements.

To improve the understanding of the quality of EC/OC data sets obtained by means of thermal-optical analysis, the European Reference Laboratory of Air Pollution (ERLAP) of the Joint Research Centre launched an inter laboratory comparison (ILC) among the members of the Air Quality Reference Laboratories (AQUILA) network.

Every AQUILA member equipped with the Sunset Labs thermal-optical analyzer was invited to participate, together with laboratories of other institutions. The list of participants is reported in Table 1. The Environmental Protection Agency of Lithuania did not take part in the comparison due to technical problems with the analyzer.

*Table 1 List of participants and contact persons. Five laboratories were not National Reference Laboratories (NRL)*

	Name of laboratory	Notes	Contact persons
1	UBA GmbH, Austria		<a href="mailto:marina.froehlich@umweltbundesamt.at">marina.froehlich@umweltbundesamt.at</a>
2	NCSR-D, Athens	not NRL	<a href="mailto:elefther@ipta.demokritos.gr">elefther@ipta.demokritos.gr</a>
3	JRC	not NRL	<a href="mailto:fabrizia.cavalli@jrc.it">fabrizia.cavalli@jrc.it</a>
4	Neri, Denmark		<a href="mailto:jakn@dmu.dk">jakn@dmu.dk</a>
5	Empa, Switzerland		<a href="mailto:christoph.hueglin@empa.ch">christoph.hueglin@empa.ch</a>
6	INERIS, France		<a href="mailto:Laura.CHIAPPINI@ineris.fr">Laura.CHIAPPINI@ineris.fr</a>
7	CHMI, Czech republic		<a href="mailto:novakj@chmi.cz">novakj@chmi.cz</a>
8	UBA, Germany		<a href="mailto:elke.bieber@uba.de">elke.bieber@uba.de</a>
9	LRA, Portugal		<a href="mailto:joana.brantes@apambiente.pt">joana.brantes@apambiente.pt</a>
10	VMM, Belgium		<a href="mailto:j.vercauteren@vmm.be">j.vercauteren@vmm.be</a>
11	ERLAP	not NRL	<a href="mailto:annette.borowiak@jrc.ec.europa.eu">annette.borowiak@jrc.ec.europa.eu</a>
12	NPL, UK		<a href="mailto:paul.quincey@npl.co.uk">paul.quincey@npl.co.uk</a>
13	Universita' di Milano	not NRL	<a href="mailto:andrea.piazzalunga@unimib.it">andrea.piazzalunga@unimib.it</a>
14	GGD, Amsterdam	not NRL	<a href="mailto:ddjonge@ggd.amsterdam.nl">ddjonge@ggd.amsterdam.nl</a>
15	ISCI, Spain		<a href="mailto:sgarcia@isciii.es">sgarcia@isciii.es</a>
16	IMI, Croatia		<a href="mailto:rgodec@imi.hr">rgodec@imi.hr</a>

Before the comparison, a test on the homogeneity of the samples collected with the Digitel DHA80 in Ispra was carried out, by comparing total carbon (TC) concentrations on central punches to carbon loadings on punches taken near the edge of the filter. The overall relative standard deviation (r.s.d.) for TC was 3%, although the r.s.d. among punches taken from the inner part of the filter was halved with respect to the r.s.d. among punches on the outer part. This could introduce discrepancies in the measurements, but in any case the r.s.d. for TC in the outer part of the filter was below 4%.

For the comparison, 13 samples of different origin and mass loading were collected by means of Digitel High Volume samplers on quartz filters (150 mm diameter). One blank filter was added to the set. Square punches of 2x2 cm<sup>2</sup> were taken from each filter and sent to the participants. Table 2 reports the sample codes and origin and the details of the collection. In particular, samples from S6 to S9 were in “blind parallel”, because the participants did not know the correct pairings.

Filters were stored in a freezer after their delivery to ERLAP. Punches were cut under a laminar flow cap to avoid contamination of samples and were sent to the participants in closed petri slides.

*Table 2 Labels and characteristics of samples*

Label	Notes
S1	Urban background PM10 samples from Essen, collected on five subsequent days
S2	
S3	
S4	
S5	
S6	Urban background PM10 samples from Vienna. S6-S8 and S7-S9 collected in parallel on two subsequent days
S7	
S8	
S9	
S10	Rural background PM10 samples from Ispra. S10-S11 and S12-S13 collected in parallel on different days
S11	
S12	
S13	
S14	Blank

Since the objective of the comparison was to quantify the uncertainties in present state EC/OC measurements and since no standard protocol is yet available, each laboratory was asked to analyze the samples with its usual procedure and no common method was foreseen for the comparison. The type of analytical protocols and charring correction, the punch sizes and the presence of replicate measurements are summarized in Table 3.

Transmittance was chosen by every participant to correct for the charring effect and most of the laboratories used 1.5 cm<sup>2</sup> punches.

Two laboratories used the field version of the Sunset analyzer, whereas the others had the laboratory version. The main differences between the two types of analyzers are:

- the detector (NDIR in the field version, FID in the laboratory version)
- the way to insert the sample (the field version is meant for semi-continuous analysis, so no sample boat is provided for)
- the analytical protocol (in the field version is shorter and with less temperature ramps)

Basically, three analytical methods were used in the comparison: small variations of the Niosh method, the field version protocol, again similar to the Niosh protocol, and the EusaarII protocol. Given the different instrumental setup, the punch areas analyzed with the field versions are different from all the others (see Table 3). The majority of participants used samples of 1.5 cm<sup>2</sup> and among the laboratories using the EusaarII protocol, only JRC employed 1 cm<sup>2</sup> samples. By contrast, half of the labs using Niosh like protocols employed 1 cm<sup>2</sup>. Replicate measurements were performed by 8 laboratories, only two of them using the EusaarII protocols. One lab used both the Niosh like and the EusaarII protocol (Table 3).

*Table 3 Analytical protocols, type of charring correction and punch sizes. Laboratories providing replicate measurements are labeled with X*

	Laboratory	Analytical method	Charring correction	Punch area	Replicates
1	Umweltbundesamt GmbH, Austria	NIOSHlike (Field version)	transmittance	2.01	
2	NCSR-D, Athens	NIOSHlike (Field version)	transmittance	1.76	
3	JRC	EUSAAR2	transmittance	1	
4	Neri, Denmark	EUSAAR2	transmittance	1.5	S7, S12
5	Empa, Switzerland	EUSAAR2	transmittance	1.5	X
6	INERIS, France	EUSAAR2	transmittance	1.5	X
7	CHMI, Czech republic	EUSAAR2	transmittance	1.5	
8	UBA, Germany	EUSAAR2/NIOSH like	transmittance	1.5	two methods
9	LRA, Portugal	NIOSH like	transmittance	1.5	X
10	VMM, Belgium	NIOSH like	transmittance	1	
11	ERLAP	NIOSH like	transmittance	1	X
12	NPL, UK	NIOSH like	transmittance	1	X
13	Universita' di Milano	NIOSH like	transmittance	1	X
14	GGD, Amsterdam	NIOSH like	transmittance	1.5	
15	ISCI, Spain	NIOSH like	transmittance	1.5	X
16	IMI, Croatia	NIOSH like	transmittance	1.5	X

The duration and the maximum temperatures of the ramps in the three analytical protocols are shown in table 4; as an example of the Niosh like methods, the ERLAP protocol is reported in the table. To reduce the formation of pyrolyzed OC, the EusaarII method is characterized by the lowest maximum temperature in the OC ramps and by a longer duration of the OC analysis (see EUR 23441 EN – 2008 for details on the Eusaar protocol).

Differences in the analytical protocols are known to cause differences in the split between EC and OC, but do not affect the TC concentrations. Therefore, the preliminary assessment of the consistency of the dataset was carried out solely on TC.

ISO5725-2 was followed to estimate TC data consistency, at first graphically, by means of Mendel's  $h$  and  $k$  statistics. The first parameter describes the between-laboratory consistency and was calculated for every laboratory and every sample, while the latter estimates the within-laboratory consistency and was calculated only for the laboratories that provided replicate measurements.

The  $k$  statistic's results are plotted in Figure 1. Some samples were above the critical values, but there is no indication that either one particular sample, or one single laboratory was constantly above the limit.

By contrast, the  $h$  statistic's plot (Figure 2) shows that TC analysis made with the field version of the analyzer poses problems of both overestimation or underestimation of TC with respect to the results obtained with the laboratory version of the instrument. The outcome of the  $h$  statistic was confirmed by the Grubb's test for outliers. In the TC data set, five outliers were identified, all of them coming from the field version analyzer, and were removed from the data set.

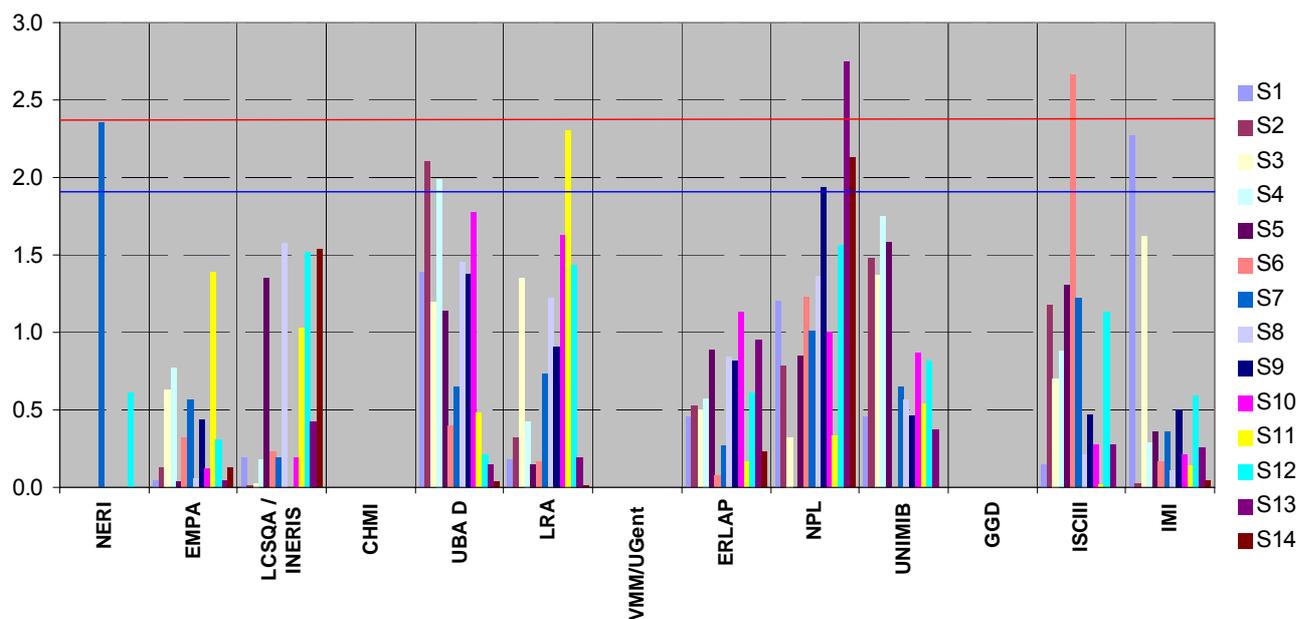


Figure 1 Mendel's  $k$  statistic values for within laboratory consistency on TC data. For 9 laboratories,  $k$  values should be  $< 2,29$  at 1% significance level (red line) and  $< 1.90$  at 5% significance level (blue line)

## TC

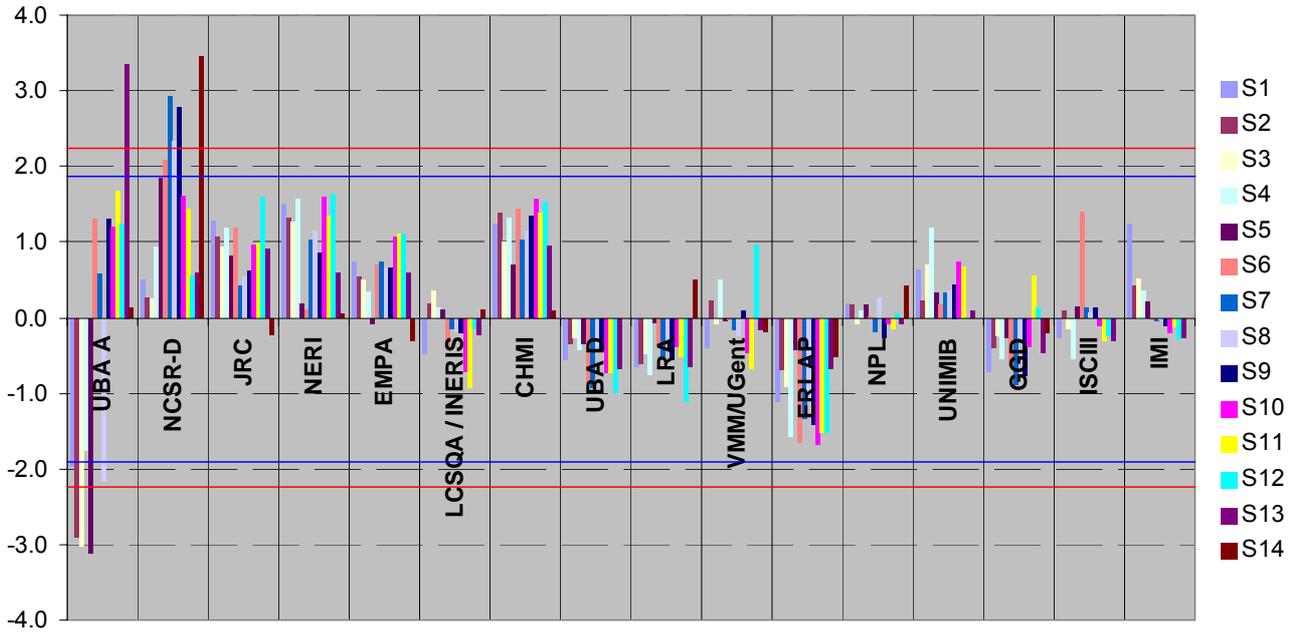


Figure 2 Mendel's  $h$  statistic values for between laboratory consistency on TC data. For 16 laboratories,  $h$  values should be  $< 2,33$  at 1% significance level (red line) and  $< 1.86$  at 5% significance level (blue line)

Table 4 Details of the three analytical protocols used by participants

	Field		Nioshlike		Eusaar2	
	UBA-A Temp. ramps		ERLAP Temp. ramps			
Carrier gas	Seconds	°C	Seconds	°C	Seconds	°C
Helium	10	-	70	310	120	200
Helium	95	600	60	475	150	300
Helium	85	840	60	615	180	450
Helium	42	-	105	870	180	650
Helium	3	550				
Tot. OC analysis	3.9	minutes	4.9	minutes	10.5	minutes
Oxygen in Helium	35	550	60	550	120	500
Oxygen in Helium	45	650	60	625	120	550
Oxygen in Helium	90	870	60	700	70	700
Oxygen in Helium			60	775	80	850
Oxygen in Helium			110	890		
Oxygen in Helium						
Tot. EC analysis	2.8	minutes	5.83	minutes	6.5	minutes
Tot. analysis:	7	minutes	11	minutes	17	minutes
Punch size (cm <sup>2</sup> )	2.01 or 1.76		1 or 1.5		1 or 1.5	
% Oxygen in Helium	10%		10% or 2%		10%	

## REPEATABILITY AND REPRODUCIBILITY

ISO5725-2 was followed also to quantify the repeatability and reproducibility of Niosh like and EusaarII protocols for TC, EC and OC analysis. Unfortunately, the calculations of the repeatability and reproducibility variances rely on the availability of replicates, and 6 out of 8 laboratories performing replicate measurements employed the Niosh like protocols. This introduces a bias in the evaluation of the EusaarII results. Therefore, as a proxy for reproducibility, the relative standard deviation of the averages (r.s.d.) was considered, and is reported in Table 5, 6 and 7, together with the reproducibility standard deviation.

TC reproducibility standard deviation (and its proxy, the TC r.s.d.) were linearly related to carbon content and were ca. 5%. By contrast, TC repeatability and OC and EC repeatability and reproducibility varied from sample to sample, but were not dependent on carbon concentration and, overall, no analytical protocol performed better than the other.

*Table 5 Repeatability and Reproducibility % standard deviations and relative standard deviation for TC*

	TC			
	General mean ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Repeatability s.d. (%)	Reproducibility s.d. (%)	r.s.d. (%)
S1	27.79	3	5	4.8
S2	28.26	3	4	5.5
S3	31.82	3	5	5.0
S4	28.51	2	5	5.2
S5	13.90	3	5	6.3
S6	26.45	5	8	6.6
S7	33.07	2	5	5.0
S8	27.05	2	4	4.8
S9	33.14	1	4	4.4
S10	54.84	1	4	5.0
S11	53.58	2	4	4.5
S12	76.07	1	5	4.9
S13	74.32	2	4	4.9
S14	1.50	46	46	24.5

*Table 6 Repeatability and Reproducibility % standard deviations and relative standard deviation for OC grouped by analytical protocols*

	OC							
	General mean ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Repeatability s.d. (%)		Reproducibility s.d. (%)		r.s.d. (%)	
	Niosh like	EusaarII	Niosh like	EusaarII	Niosh like	EusaarII	Niosh like	EusaarII
S1	23.6	22.6	3.9	0.6	7.9	8.3	6.1	6.3
S2	23.7	23.0	3.3	0.7	6.6	4.0	5.6	5.5
S3	26.8	25.8	3.8	2.3	9.0	6.2	7.0	5.2
S4	23.0	21.7	2.3	0.8	11.4	5.5	9.4	6.1
S5	11.2	10.2	3.4	4.0	6.5	5.0	5.3	11.5
S6	23.0	21.4	6.8	1.4	10.5	8.3	7.7	8.1
S7	26.0	22.7	2.7	2.6	7.1	5.9	5.5	5.1
S8	23.3	22.6	1.9	2.6	6.3	8.2	4.9	5.4
S9	25.6	23.2	2.0	0.5	6.3	0.5	5.5	5.4
S10	47.8	47.9	1.4	1.0	5.8	9.7	4.7	5.6
S11	46.6	46.1	1.7	2.3	5.7	10.7	5.2	5.5
S12	65.2	65.0	1.1	1.5	4.1	4.8	4.7	5.3
S13	63.3	62.5	2.1	1.1	4.0	5.6	3.7	5.7
S14	1.4	1.4	56.2	53.3	57.4	53.3	29.6	14.5

*Table 7 Repeatability and Reproducibility % standard deviations and relative standard deviation for EC grouped by analytical protocols*

	EC							
	General mean (µg/cm <sup>2</sup> )		Repeatability s.d. (%)		Reproducibility s.d. (%)		r.s.d. (%)	
	Niosh like	EusaarII	Niosh like	EusaarII	Niosh like	EusaarII	Niosh like	EusaarII
S1	3.7	6.0	7.6	3.3	25.3	8.1	21.2	18.5
S2	3.8	6.5	8.6	2.9	24.0	5.0	19.8	13.0
S3	4.3	7.2	5.0	5.8	26.0	17.7	24.3	14.3
S4	4.9	7.8	5.3	2.6	23.2	11.5	19.9	15.7
S5	2.6	3.8	2.9	1.8	12.0	2.4	13.3	13.5
S6	3.1	5.4	4.5	1.9	10.4	3.5	14.2	16.7
S7	6.6	11.2	12.2	3.9	12.2	4.0	10.0	12.8
S8	3.3	5.4	8.3	0.7	12.9	8.2	12.0	24.9
S9	7.0	10.8	10.1	0.9	10.4	0.0	9.8	10.1
S10	6.0	8.3	5.4	4.9	11.8	11.5	13.7	10.4
S11	6.2	8.4	4.2	2.3	14.7	11.7	15.4	14.5
S12	9.2	13.5	3.5	3.7	15.6	5.0	13.5	10.4
S13	8.9	14.4	4.4	4.5	17.4	4.5	18.0	11.2

### **z-scores**

Usually z-scores are calculated to evaluate the capacity of the laboratory to comply with the data quality objective (DQO) of the measurements, as reported in ISO13528. Currently, no DQOs are defined for carbon measurements in PM, as well as no reference method is yet available: EC/OC measurements are carried out with different analytical protocols and it is not possible to compare results when the associated uncertainty is unknown. To help filling this information gap and quantify the uncertainty range, z-scores were used with an inverse approach and data were tested against two hypothetical DQOs: 25%, i.e. the DQO for uncertainty in PM fixed sites measurements and 40%, the DQO for uncertainty in As, Cd and Ni analysis in PM.

The formula used to calculate the z-scores is:

$$z = \frac{(x - X)}{\sigma}$$

Where x is the result of the participant, X is the assigned value for the sample and  $\sigma$  is the fitness for purpose standard deviation.

X is a robust average, calculated from participants' data with a recursive algorithm, as in Annex C of ISO13528. To reproduce the actual conditions of currently available carbon data, analyzed with different protocols, both EusaarII and Niosh data together were used for the calculation of X.

The fitness for purpose standard deviation is:

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{DQO^2}{4} - u_s^2\right)}$$

Where DQO is 25% or 40% and  $u_s$  is the uncertainty of sampling (5%).

z-scores values should fall between -2 and 2 (warning signal limit), or at least between -3 and 3 (action signal limit). As reported in figures Figure 3 and Figure 4, TC and OC measurements, regardless of analytical protocol, can easily comply with a DQO of 25%, although the blank variability is high. By contrast, EC data do not meet the 25% DQO, but comply with the 40% DQO (Figure 5).

However, if separate calculations of the assigned values are made for EusaarII and Niosh data, also EC z-scores can comply with the 25% DQO (Figure 6).

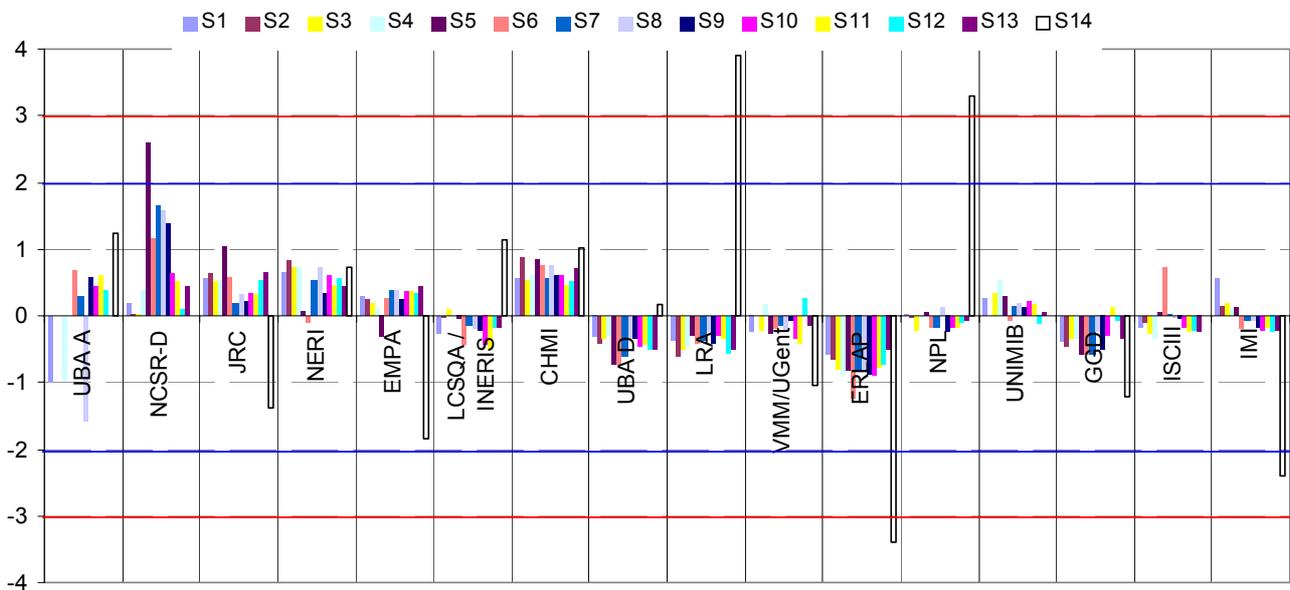


Figure 3 TC z-scores for DQO 25%. Regardless of analytical protocol, TC measurements comply with DQO 25%

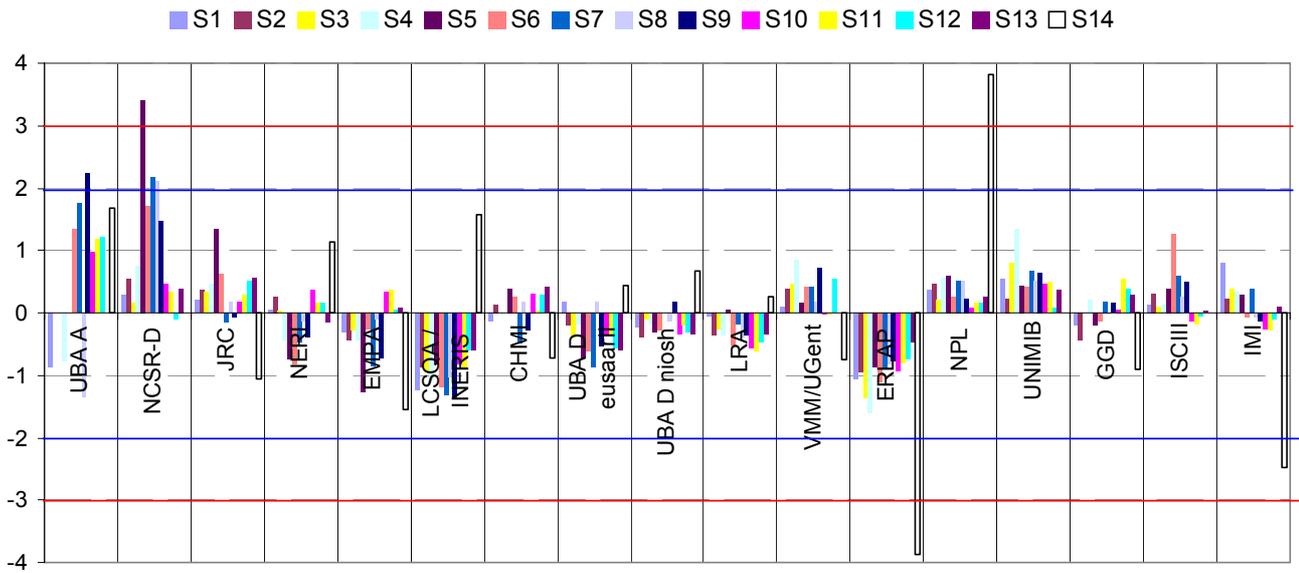


Figure 4 OC z-scores for DQO 25%. Regardless of analytical protocol, OC measurements comply with DQO 25%

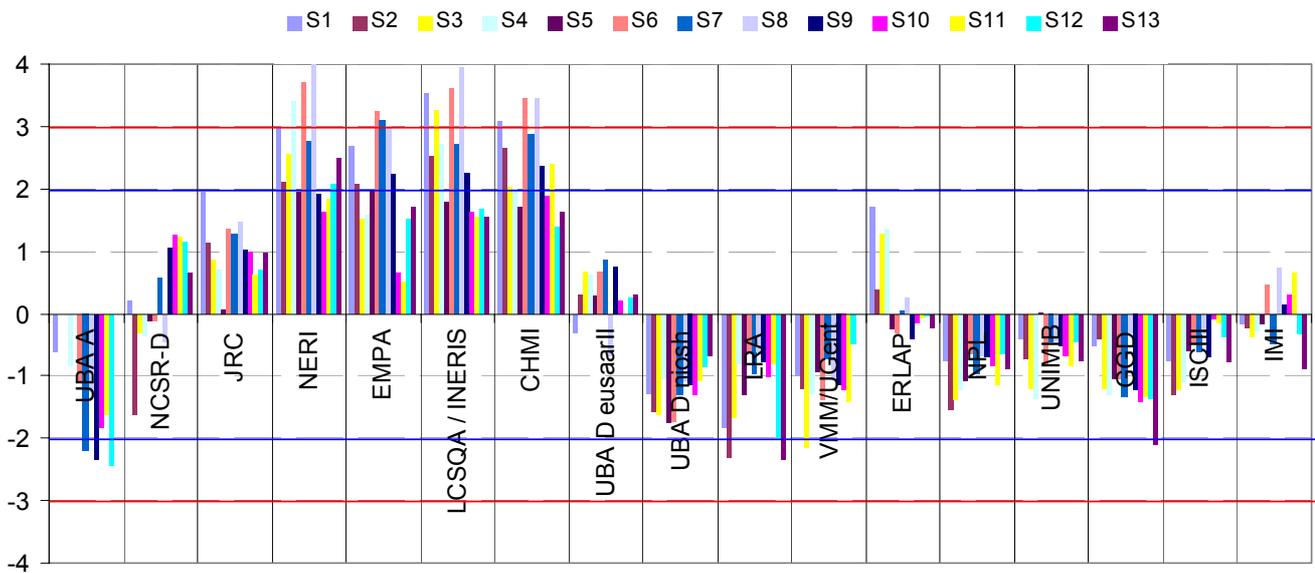


Figure 5 EC z-scores for DQO 40%. Regardless of analytical protocol, EC measurements comply with DQO 40%

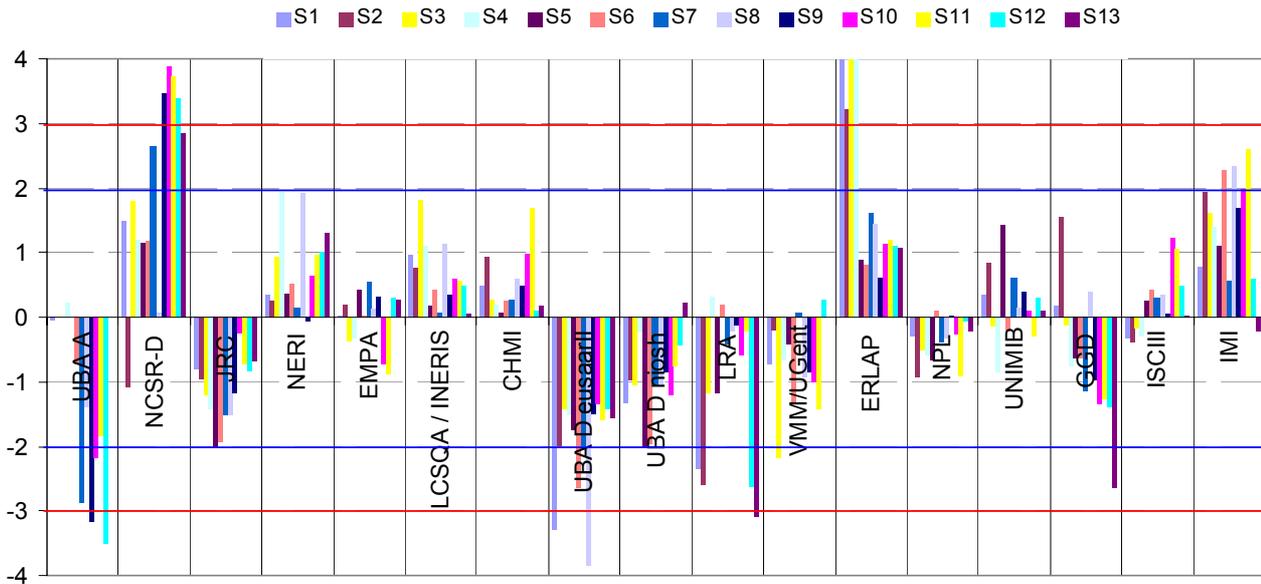


Figure 6 EC z-scores for DQO 25%. After recalculating z-scores separately for Eusaar2 and Nioshlike methods, EC measurements tend to meet DQO = 25%

## Conclusions

The comparison was carried out with Sunset analyzers (field and laboratory version) and two analytical protocols: EusaarII and Niosh-like. There is a good agreement on TC results among participants, although five outliers had to be discarded from the data set. All the outliers had been analyzed by the two laboratories using the field version of the instrument, which is originally meant for online analysis. Apparently, when the online system is used for offline measurements, there are some difficulties either when introducing the sample in the oven or in evaluating correctly the area of the punch being analyzed.

The two analytical protocols were tested separately for repeatability and reproducibility following ISO5725; given the uneven distribution of replicate measurements among Nioshlike and EusaarII laboratories, the relative standard deviation of the averages was used as a proxy for reproducibility standard deviation.

Regardless of analytical protocol, the repeatability standard deviation for TC and OC was below 5%, while for EC was below 12%, depending on the samples.

Similarly, the reproducibility standard deviation for TC was below 5% (blank 46%), for OC ranged from 4% to 12% (blank 57%) and for EC ranged from 10% to 25%, depending on the sample.

z-scores were used to test the compliance of carbon measurements with two DQOs: 25% and 40%. Considering together EusaarII and nioshlike data, TC and OC measurements can comply with DQO = 25%, while EC measurements comply with DQO 40%.

However, it is also possible for EC to comply with DQO 25% if data from different protocols are evaluated separately.

## **Annexe II**

### **FICHE LCSQA CARA 2009**

## THEME 3 : Métrologie – Métrologie des particules PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>

### Etude N° 3/3 : Dispositif CARA caractérisation chimique des particules

*Responsable de l'étude : INERIS*

#### Contexte et objectif

Le besoin de développer au plan national la spéciation chimique des PM est lié à plusieurs problématiques :

#### **1 - Besoin de compréhension des niveaux observés**

La prise en compte, depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2007, de la fraction volatile des PM dans la surveillance réglementaire a engendré un saut des concentrations de PM, pouvant être accentué lors des situations de fortes concentrations. Parallèlement, le besoin de compréhension et de communication sur l'origine de ces pics a fortement augmenté. Le LCSQA a donc été chargé d'organiser un dispositif de caractérisation chimique des PM, appelé **CARA**. Ce dispositif a pour objectif de contribuer à apporter des informations sur l'origine des PM, en situation de fortes concentrations ou d'autres situations d'intérêts. Il est important de noter qu'il ne s'agit pas d'une étude quantitative des sources de particules.

#### **2 – Besoins liés à la nouvelle directive**

La nouvelle directive européenne prévoit la mesure de la composition chimique des PM sur plusieurs sites ruraux en France. Il est donc nécessaire de développer une méthodologie complète, et judicieuse que cette méthodologie soit cohérente avec la spéciation réalisée en sites urbains dans le cadre de CARA, et plus généralement avec les méthodes développées à l'échelle européenne. Un travail normatif débutera sur ce thème courant 2009.

Les objectifs de cette étude sont donc de :

- Développer une méthodologie robuste de spéciation chimique des PM, applicable sur des sites urbains et ruraux.
- Mettre en œuvre cette méthodologie sur quelques sites en France métropolitaine (collaboration avec les AASQA), en vue de réaliser une spéciation chimique des particules sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt), et de diffuser les résultats.

#### **3 – Veille sur les études de source**

Si la spéciation chimique telle que réalisée ici apportera des éléments très importants quant à la compréhension de l'origine des PM, une approche quantitative des contributions des différentes sources est plus complexe.

Les futurs enjeux de la surveillance de la qualité de l'air, en particulier les possibles objectifs de réduction de l'Indice d'Exposition Moyenne au PM<sub>2,5</sub>, nécessiteront pourtant probablement ce type d'approche.

Il est donc proposé, en complément du dispositif CARA, de suivre les projets de recherche visant à définir l'origine des particules, notamment en milieu urbain, qui doivent se dérouler dans les prochaines années en France.

### **Travaux antérieurs**

En cours d'année 2007, la commission de suivi "Surveillance des particules en suspension " a demandé à ce qu'une action soit engagée pour permettre l'étude des épisodes de concentrations importantes de particules. Le LCSQA a donc développé un dispositif de prélèvement de PM<sub>10</sub> sur filtres, organisé la collecte et l'analyse de ces filtres (composants majeurs des aérosols tels que décrit dans la nouvelle directive européenne pour la spéciation des PM<sub>2.5</sub> en zone rurale), et exploité ces résultats, notamment par le biais de la modélisation.

L'ensemble de ces actions a été finalisé à la fin de l'année 2007, et le dispositif est entré en fonction au 1<sup>er</sup> janvier 2008. Le choix des sites, devant être revu chaque année, a été validé à la suite de discussions entre les représentants des AASQA au CPT, le MEDAD, l'ADEME et le LCSQA. L'organisation retenue pour 2008 était la suivante :

- **3 sites « continus » : Lyon, Mulhouse, Rouen**, sur lesquels des prélèvements sont réalisés tout au long de l'année 2008.
- **6 sites « non continus » : Bordeaux, Lens, Rennes, Marseille, Clermont-Ferrand, La Mède** sur lesquels des prélèvements seront réalisés selon les possibilités et besoins des AASQA.

En pratique, le LCSQA met à disposition les filtres nécessaires et prend en charge le rapatriement et l'analyse des échantillons. Concernant la sélection des échantillons à analyser, le choix est opéré par le LCSQA sur les filtres non utilisés par l'AASQA pour ses propres besoins d'analyses de HAP. Les situations privilégiées pour effectuer les analyses sont :

- En priorité les épisodes de pointes de pollution (compte tenu de l'hétérogénéité des amplitudes et durées des épisodes, il n'est pas possible de définir un seuil de concentration à partir duquel les analyses seraient systématiques)
- D'autres épisodes d'intérêt (situations où les résultats de la modélisation ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées et autres situations où des questions peuvent se poser sur les sources).

Il est à noter que les échantillons sont rapatriés tous les 3 mois environ, ce qui exclut des analyses rapides systématiques en cas d'événement.

### **Travaux proposés pour 2009**

Les travaux proposés en 2009 visent à assurer une continuité du dispositif, une optimisation de la méthodologie et à poursuivre la veille sur les méthodes de détermination plus quantitatives des sources de PM.

La proposition initiale prévoyait, en 2010, un bilan de cette étude, basé sur l'ensemble des données accumulées en 2008 et 2009, pour adapter la suite à donner à ces travaux, en fonction des objectifs fixés par l'ensemble de la communauté de la surveillance de la qualité de l'air (continuité, format, espèces chimiques ciblées...).

Il a été demandé que ce bilan se fasse plus rapidement, courant 2009, afin de préparer des éléments de base pour une réflexion sur ces points lors d'un séminaire LCSQA à l'automne 2009. Notons que la préparation de ce premier bilan n'est pas triviale, du fait de la complexité de l'interprétation des données accumulées.

Il est donc proposé pour 2009 :

- d'assurer la continuité du dispositif, en fonction des réponses à l'appel à collaboration lancé en octobre 2008,
- de réaliser un bilan, préparatoire au séminaire LCSQA de l'automne 2009, à partir des résultats de mesures disponibles,
- de continuer les travaux sur le développement de la méthode de mesure,
- de continuer la veille sur les études quantitatives de source de particules,
- d'organiser un séminaire à l'automne 2009 sur la composition chimique des particules.

#### Continuité du dispositif

Le choix des sites, parmi ceux proposés par les AASQA volontaires, devra être opéré en Commission de Suivi "Surveillance des particules en suspension". Tout comme en 2008, des sites "non continus" peuvent être retenus, mais une ossature composée de quelques sites continus sur des sites de référence dispersés en France est préférable afin de faciliter le fonctionnement général du dispositif (depuis l'organisation à l'interprétation des résultats).

L'année 2008 a été une année de lancement de cette étude, qui a permis de répondre à des questions de faisabilité de mise en place du dispositif, de protocoles, et de prise en main de techniques analytiques (en particulier la mesure de EC et OC).

#### Liens avec la modélisation

Le lien avec la modélisation se situe à deux niveaux : lors du choix des échantillons à analyser, puis lors de l'interprétation des résultats :

Le choix des échantillons à analyser est ainsi, dans la mesure du possible, guidé par la modélisation afin de focaliser sur certains épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt. Il est proposé de continuer cette interaction en 2009.

Pour la partie consacrée à l'interprétation, les résultats de spéciation chimique obtenus par la mesure seront confrontés directement aux résultats de modélisation, afin :

- de mieux comprendre les éventuels écarts avec les observations (identification plus précise d'une, ou de plusieurs, espèce(s) chimique à l'origine du désaccord, lien avec le modèle en lui-même ou avec les cadastres des émissions, etc.)
- d'apporter des informations complémentaires à l'interprétation directe des données de spéciation chimique sur les sources de particules à l'origine des niveaux de PM observés.

#### Bilan sur le potentiel et les limites du dispositif CARA

Il est proposé que ce bilan soit focalisé sur l'interprétation des données 2008 (interprétation directe et couplée à la modélisation), et de réaliser un premier bilan sur les informations apportées ou non par le dispositif dans sa configuration actuelle. L'objectif est de donner les éléments de base à chacun pour définir l'orientation à donner à ce dispositif à partir de 2010. Ce document devra être disponible à la fin du premier semestre 2009.

#### Méthodologie / Mise en œuvre technique du dispositif

La mise en place s'est déroulée de manière assez satisfaisante sur l'année 2008. Un point important est que le prélèvement soit effectué dans des conditions de température proches de 20°C, afin de ne pas volatiliser les espèces chimiques sensibles à ce phénomène, de même que les conditions de transport et stockage des filtres doit être contrôlé.

Il apparaît que le maintien à 20°C de la température à l'intérieur des stations de mesure est assez difficile à réaliser, et que le transport à une température inférieure à 4°C est très coûteux. Il est donc proposé de tester l'influence de la température d'échantillonnage et lors du transport et stockage des échantillons.

Concernant la température de prélèvement, il est proposé de réaliser des prélèvements parallèles à deux températures différentes. Pour le transport et le stockage, il est proposé de conserver les portions de filtres à des températures différentes. Ces portions de filtres seront analysées à des temps différents, depuis quelques jours jusqu'à quelques mois.

L'influence sur les espèces volatiles (nitrates d'ammonium et espèces organiques) pourra ainsi être étudiée, et les protocoles de prélèvement et transport adaptés, le cas échéant. Les mêmes tests étant prévus pour l'étude des HAP, une mise en œuvre commune est proposée dans la mesure du possible.

#### Méthodologie / Analyse de EC et OC

La méthode d'analyse de EC et OC n'est pas encore fixée, mais des travaux de normalisation vont débuter. Cette normalisation s'appuiera notamment sur les résultats du programme européen EUSAAR, dont un objectif est de mettre au point une méthode robuste permettant d'envisager des mesures homogènes en Europe. De plus, il est possible que le JRC organise une intercomparaison européenne sur ce type d'analyse.

Il est donc proposé de suivre les travaux européens réalisés dans le cadre d'EUSAAR, et de participer aux éventuelles intercomparaisons qui seront organisées.

#### Veille sur les études de sources

Le LCSQA propose d'assurer des liens avec les projets de recherche basés sur des sites multi-instrumentés, futurs ou en cours, afin de profiter des synergies entre les différents travaux et de mutualiser les efforts. Cette approche permettra aussi de proposer un retour d'information à l'ensemble de la communauté de la surveillance de la qualité de l'air sur ces travaux de recherche : ils sont en effet généralement présentés comme d'intérêt à terme pour la surveillance opérationnelle.

En particulier, l'un des objectifs du projet FORMES, (Fraction Organique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'Estimation des Sources), financé dans le cadre de Primequal 2 est de proposer une méthodologie simplifiée d'étude des sources de PM, opérationnelle pour une large gamme de sites urbains. Un rapprochement avec les AASQA partenaires et les coordinateurs du projet permettra de suivre l'avancement des travaux et éventuellement de participer à la campagne de terrain prévue en 2009 à Grenoble (implication déjà prévue dans le cadre de l'étude sur les particules submicroniques).

Le suivi, d'autres projets pourra être étudiée au cas par cas, et notamment sur proposition des AASQA impliquées, en fonction de l'objectif du projet et de la synergie pouvant être dégagée d'une participation du LCSQA.

Par ailleurs, et afin de renforcer l'étude de source initiée dans le cadre de CARA (à l'aide d'outils simple à mettre en œuvre par rapports aux projets de recherche mentionnés ci-dessus), il est proposé de continuer une veille sur les traceurs de sources non ambiguës permettant d'avoir, par une approche méthodologique simple, des informations plus précises sur des sources de PM d'intérêt, au travers des actions suivantes :

- renforcer les interactions avec l'étude des traceurs de combustion de biomasse (type lévoglucosan) de l'étude HAP. Les éventuelles analyses de lévoglucosan seront prises en charge dans le cadre de l'étude HAP.
- réaliser une bibliographie sur l'apport, en terme d'étude des sources, de mesures de carbone 14 ( $^{14}\text{C}$ , traceur non ambiguë des combustions d'énergie fossile), et, dans la mesure du possible, tester, sur une sélection d'échantillons ciblés, ce type d'analyses, très prometteur. Un premier retour de faisabilité (coût, contraintes) sera réalisé.

### **Renseignements synthétiques**

Titre de l'étude		<b>Dispositif CARA : caractérisation chimique des particules</b>	
Personne responsable de l'étude		G. Aymoz, B. Bessagnet	
Travaux	Pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	OUI		
Heures d'ingénieur	EMD :	INERIS : 550	LNE : -
Heures de technicien	EMD :	INERIS : 900	LNE : -
Document de sortie attendu	1 Rapport d'étude 1 Bilan, préparatoire au séminaire prévu à l'automne 2009		
Lien avec le tableau de suivi CPT	CS Particules		
Matériel acquis pour l'étude			

## **Annexe III**

### **PROTOCOLE DE PRELEVEMENT CARA**

**Protocole de prélèvement dans le cadre du**  
**dispositif cara**  
**(caractérisation chimique des particules)**

Le dispositif CARA a pour objectif de fournir des informations sur la composition chimique des particules sur l'ensemble du territoire français, afin de mieux comprendre leur origine en situation de fond et lors des pics de concentration.

CARA est organisé au plan national par le LCSQA, en collaboration avec les AASQA volontaires. Le dispositif comprend une partie prélèvement et stockage des échantillons, le rapatriement et la centralisation de l'ensemble des échantillons à l'INERIS, le choix des situations d'intérêt, puis l'analyse chimique, et enfin, l'interprétation et la diffusion des résultats.

Le protocole présenté ici concerne le prélèvement et le stockage des échantillons, assuré par les AASQA volontaires. Il est élaboré afin de répondre à plusieurs objectifs :

- apporter des éléments de compréhension sur les concentrations en PM mesurées dans le cadre de la réglementation européenne (c.à.d. par méthode de référence ou équivalente),
- assurer du mieux possible la comparabilité des résultats obtenus sur les différents sites et au gré des conditions environnantes.

Cela se traduit techniquement par :

- permettre un prélèvement de particules dans des conditions les plus proches possibles de la méthode de référence NF EN 12341 pour les PM<sub>10</sub>,
- établir un protocole applicable par tous, et de manière identique sur chaque site.

Les détails de ce protocole sont décrits ci-dessous.

### **Filtres**

Les filtres sont des filtres en fibre de quartz de diamètre 150 mm. Ils sont fournis par le LCSQA. Ils ont subi un conditionnement à 500°C pendant 2 heures.

## **Préleveur**

Pour plusieurs raisons pratiques, la décision a été prise d'utiliser les préleveurs haut-débit Digitel DA-80, généralement utilisés à temps partiel pour le prélèvement des HAP.

### **La température du filtre est un paramètre critique :**

Afin de réduire au maximum les pertes de composés volatiles ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en particulier) lors du prélèvement, le préleveur doit être placé en station climatisée le plus proche possible de 20°C. Les températures inférieures ne posent pas de problème, les températures supérieures peuvent engendrer des pertes.

## **Durée du prélèvement**

Le prélèvement est réalisé sur le même pas de temps que la mesure journalière de  $\text{PM}_{10}$  dans le cadre de la réglementation européenne, soit de 00h00 UTC à minuit UTC.

## **Fréquence des prélèvements**

Un fréquence de 2 à 3 échantillonnages journaliers par semaine, en plus de celui éventuellement réalisé pour les HAP semble suffisant pour répondre aux objectifs du dispositif.

Dans le cas d'un site où le prélèvement est effectué un jour sur 6 pour les HAP, une fréquence de prélèvement continue est préconisée. Au bout de 6 jours, 6 filtres ont ainsi été prélevés,

- 1 répond aux besoins spécifiques de l'AASQA pour la mesure réglementaire des HAP,
- 5 sont stockés pour les besoins du dispositif CARA.

Les filtres du dispositif CARA peuvent être stockés dans le Digitel (avant et après le prélèvement), et donc le travail peut-être organisé uniquement autour des contraintes concernant le filtre HAP.

## **Manipulation des échantillons**

Les filtres doivent être manipulés avec une pince propre. L'opérateur doit mettre une paire de gants\* neufs à chaque nouvelle intervention: seuls les sachets fermés peuvent être manipulés sans gants. Les manipulations doivent se faire dans une atmosphère éloignée des sources de contamination, comme par exemple la fumée de cigarette.

Après prélèvement, chaque filtre est

- sorti du porte-filtre,
- posé, face non-exposée, sur une feuille d'aluminium\*,
- plié en deux afin que la face exposée ne touche pas le papier aluminium,
- emballé dans le papier aluminium,
- placé individuellement dans un sachet\* AVEC la feuille descriptive\*\* de l'échantillon (Annexe 1) remplie.
- sur le sachet, le nom de l'AASQA, la date d'échantillonnage (ou la mention "Blanc") sont reportés au marqueur, ainsi que la mention : CARA

\* : les gants, sachets et papier d'aluminium sont fournis par le LCSQA

\*\* : voir annexe 1

### **Blancs de terrain**

Un blanc de terrain par mois et par site est suffisant.

Les blancs de terrain sont obtenus en réalisant un prélèvement normal mais sur une durée nulle.

### **Conservation**

Rapatriement à l'AASQA : Entre le site de prélèvement et l'AASQA, les filtres ne doivent pas être soumis à une température supérieure à 20°C. Un transport en glacière systématique est donc préconisé.

Ensuite, la conservation des échantillons par les AASQA à une température négative (au congélateur de préférence ou au moins au freezer d'un réfrigérateur) est nécessaire.

Le rapatriement (géré par le LCSQA) sera réalisé à raison d'une fois par mois (fréquence minimale) à une fois tous les 3 mois.

<b><u>Fiche Echantillon - dispositif CARA*</u></b>		
Nom de l'AASQA :	Opérateur :	
Site :		
Type d'échantillon :	Echantillon journalier	Blanc
<i>(rayer la mention inutile)</i>		
Date (jj/mm/aaaa) :		
Volume prélevé* :	Température dans la station :	
Référence AASQA :		
<i>(référence de l'échantillon selon nomenclature AASQA)</i>		
Référence INERIS :		
<i>(à remplir par l'INERIS)</i>		
Observation :		
<i>(le cas échéant)</i>		

\* A glisser dans le sachet avec le filtre

\*\* Le volume pourra être envoyé sous forme de fichier électronique. Comme pour les HAP, le volume est celui correspondant aux conditions ambiantes de température et pression.

Contact : Gilles Aymoz, 03.44.55.65.09, [gilles.aymoz@ineris.fr](mailto:gilles.aymoz@ineris.fr)