

ANNEXE 2 : Mode opératoire commun pour les prélèvements de HAP lévoglucosan, OC/EC et métaux lourds dans le cadre de l'étude Particul'air

Mode opératoire commun pour les prélèvements de HAP, lévoglucosan, OC/EC et métaux lourds dans le cadre de l'étude inter-régionale sur les particules en zone rurale

Rédacteur : AIR COM

Co rédacteurs : Air Breizh, ATMO PC, Air-APS, LIG'AIR, JL Jaffrezo, ATMO FC, Atmo Auvergne

1) Objet du mode opératoire

Le présent mode opératoire a pour objet de décrire les opérations à effectuer, nécessaires au prélèvement des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) lévoglucosan, OC/EC et métaux lourds .

Il s'applique à chaque période de prélèvement dont le planning est fixé en commun entre les AASQA participantes à l'étude.

2) Conditionnement et envoi des filtres conditionnés

Les filtres utilisés seront des filtres en quartz TissuQuartz de diamètre adapté au DA 80. L'ensemble des filtres nécessaires à la réalisation de l'étude sera conditionné par les laboratoires LCME et LGGE. Les filtres sont conditionnés par lots de 10. Chaque lot est emballé à plat dans une feuille de papier d'aluminium, puis dans un sac en polyéthylène scellé. Chaque lot est repéré par un code sur les étiquettes de suivi des filtres (cf 4.6).

Une traçabilité des lots sera établie par les laboratoires.

Ces lots (qsp 1 à 3 semaines) sont envoyés par les laboratoires directement à chaque AASQA au moins une semaine avant la date prévue du début de la semaine de prélèvement. Les envois sont faits dans des boites isothermes qui serviront aux envois des échantillons à l'issue de la campagne.

Dans la mesure où plusieurs semaines séparent deux campagnes de prélèvement successives, les filtres restants non utilisés doivent être conservés dans des sacs scellés dans un local propre. Ils pourront éventuellement être renvoyés avec les échantillons aux laboratoires pour être reconditionnés.

Rem : nous sommes bien conscients que l'emballage dans une feuille d'aluminium n'est pas optimum pour une analyse ultérieure des métaux. Mais il n'existe pas à notre connaissance de solution alternative qui soit à la fois étanche, pratique, et peu coûteuse pour le nombre de filtres considéré dans cette étude.

Environ 620 filtres seront conditionnés sur la durée de l'étude. Ils ont été apportés par L'Air-APS le 13/02/2009 au LCME (J.L. BESOMBES).

2.1) Conditionnement des pinces et porte filtres

Les pinces sont conditionnées de la façon suivante :

- Nettoyer pendant 30 minutes l'ensemble du matériel dans un mélange eau-savon à la cuve à ultrasons
- Rincer abondamment à l'eau déminéralisée
- Rincer à l'acétone et laisser sécher
- Emballer séparément les pinces dans du papier d'aluminium puis dans un sac ou une boîte étanche.

Les portes-filtres sont conditionnés de la façon suivante :

- Nettoyer avant chaque campagne avec de l'eau savonneuse
- Rincer abondamment à l'eau déminéralisée puis sécher sur une surface propre
- Frotter avec le papier (fourni par les labos) imbibé d'acétone. laisser sécher.

Si les filtres ne sont pas installés dans la foulée sur les porte filtres, stocker ces derniers dans un sac étanche.

référence des chiffonettes non émissives spéciales "salle blanche"

Nom du fournisseur : SNDI
 Nom du contact fournisseur si il y en a un :
 Adresse du Fournisseur 15, rue Henri Dunant
 38180 Seyssins
 Cedex France

Fax : 476489968

Joindre le devis s'il y en a un :

Demande de Commande

Ref	Désignation	Qté	Px unitaire	Montant HT	Montant TTC
DURX 670 Berk	Lot de 300 chiffons salle blanche	20	27,00	540,00	645,84
				0,00	0,00
			TOTAL	540,00	645,84

3) Matériel nécessaire (utilisé lors de chaque prélèvement)

- Un thermomètre mini-maxi (**ajouté** dans le préleveur) ou tout autre dispositif d'enregistrement de la température.
- Une glacière (avec des accumulateurs de froid pour la récupération des filtres) à utiliser à chaque déplacement
- Deux pinces brucelles en acier inoxydable conditionné (nettoyée des HAP)
- Du papier aluminium
- Des paires de gant en latex à usage unique **non talquées**
- Une pince circlip
- Des portes filtres propres

La pince « circlip », la pince brucelles inox destinée à la manipulation des filtres vierges et les gants à usage unique sont laissés dans une boîte « étanche » ou un sac ziplog, afin d'éviter toute contamination. Le rouleau de papier d'aluminium est stocké dans un sac étanche pour éviter la contamination.

Les filtres sont conditionnés par le laboratoire associé pour ces analyses.

4) Mode opératoire

Il consiste à la mise en place des filtres, à la programmation du démarrage et de la durée de prélèvement puis au retrait de ces filtres. Ils seront ensuite congelés avant envoi au laboratoire pour analyse. Le prélèvement est effectué tous les jours pendant les périodes de prélèvement fixées (de 0h01 à 24h01 TU) à un débit de 30m³/h (500 l/min).

La lecture de la carte PCMCIA est effectuée à la fin de chaque semaine ou quinzaine de prélèvements

Toutes les informations recueillies sont notifiées sur la fiche d'enregistrement **FI5-118-01** (modèle joint en annexe1).

4-1) Préparation, montage des filtres sur les portes filtres

Les manipulations de chargement et déchargement des filtres dans les porte filtres du DA80 doivent se faire si possible sous une hotte à flux laminaire. Si cette installation n'est pas disponible dans l'AASQA, il est nécessaire de le faire dans un local raisonnablement propre, et de travailler sur un plan de travail dégagé (environ 1 m²), qui aura été protégé par une feuille de polyéthylène découpée dans de la gaine large et ouverte en deux (fournie par les labos). Cette gaine devra être renouvelée à chaque séance de travail. Les manipulations devront se faire en portant des gants à usage unique non talqués.

Dans un local propre (vis-à-vis des HAP), étaler une feuille propre (polyéthylène fournie par les labos) sur le plan de travail.

- Poser les filtres vierges encore dans l'emballage sur la feuille propre
- Préparer les portes filtres, la pince circlip, la pince brucelles destinée à la manipulation des filtres vierges, la boîte de gants à usage unique
- Mettre les gants
- Déballer les porte filtres
- Avec la pince circlip, enlever le circlip du porte filtre
- Ouvrir l'emballage des filtres vierges
- Avec la pince brucelles, prendre un filtre vierge et le poser sur le porte filtre face granuleuse sur le dessus

- Avec la pince circlip, remettre le circlip en place.

A faire pour les filtres des jours à venir (3 ou 5).

- Refermer l'emballage des filtres vierges non montés. Les remettre dans le sac étanche
- Emballer les filtres montés sur portes filtres dans du papier d'aluminium neuf et mettre le tout dans un sachet plastique étanche
- Remettre la pince circlip, la pince brucelles, la boîte de gants à usage unique dans la boîte de rangement étanche
- Enlever les gants et les jeter, jeter la feuille déposée sur le plan de travail.

Le filtre blanc doit subir la même procédure qu'un filtre destiné au prélèvement (conditionnement, installation dans le porte-filtre). L'ensemble porte filtre + filtre doit être installé sur le plateau de réception (sans faire le prélèvement) dans le DA80 . Ensuite il subit la procédure de démontage et d'envoi au labo. Le blanc est laissé sur le plateau de réception pendant un semaine.

4-2) Transport du matériel avant prélèvement

Les filtres sur leur porte filtre, enveloppés de papier aluminium et dans un sachet étanche sont transportés dans la glacière (sans obligatoirement présence des accumulateurs de froid) sans recommandations spécifiques, **si ce n'est de ne pas fumer pendant le trajet**. Les éventuels blancs de terrain sont transportés de la même façon et au même endroit que les échantillons.

4-3) Mise en place du prélèvement

Les opérations métrologiques recommandées par le LCSQA et indiquées en annexe doivent avoir été réalisées avant le début de la campagne de mesure (cf annexe 2)

- Ouvrir la porte de l'analyseur si nécessaire, remettre le mini-maxi à « zéro » et ouvrir la glacière. **IL s'agit d'un mini maxi ajouté à l'intérieur du DA80**
- Allumer l'analyseur si nécessaire
- S'assurer que la durée de prélèvement et le temps de pause sont à zéro avant le démarrage d'une campagne. (cf notice du DA 80)
- Vérifier la présence d'une nacelle en verre dans le circuit fluide
- Mettre des gants à usage unique
- Ouvrir le sachet contenant les filtres montés sur porte filtre.
- Enlever le papier alu entourant le ou les filtres vierges. Laisser le ou les filtres posés sur la face non contaminée du papier alu
- Positionner le support ou les supports de filtre dans la colonne d'attente (face granuleuse sur le dessus)

La porte doit être fermée, sur certains sites les DA 80 seront en extérieur donc forcément fermés.

Combien de supports de filtres est-il toléré au maximum? Techniquement une quinzaine mais pour cette opération le maxi est de 4 ou 5 ,le blanc est sur le plateau de reception.

ATTENTION : aucun support de filtre ne doit être présent sur le plateau inférieur, ni engagé

- Engagement du support de filtre :
- basculer l'interrupteur « *changer off* » en bas
- lever et maintenir le plateau vers le haut
- Appuyer par « à-coup » sur « *manuel change* » **jusqu'à engagement du filtre dans la mâchoire**
- Une fois le support de filtre sur le chemin du retour, relever « *changer off* », ce qui a pour effet de **caler le support dans la colonne de prélèvement.**

- Programmer la durée, le temps de pause et le démarrage du programme (cf :6)

- **Blanc de terrain** : dans le cas où un blanc de terrain est effectué, sans son papier d'aluminium est placé à l'intérieur du DA 80 sur le plateau de réception en début de campagne. il reste en place 7 jours. Si la campagne dure 15 jours un second blanc est mis en place pour la deuxième semaine.
- Refermer la porte et jeter les gants

4-4) Récupération et transport du matériel après prélèvement

A faire suivant le planning

- A l'association, mettre les pains de glace du congélateur dans la glacière, prendre le classeur HAP et aller sur site
- Ouvrir la porte, relever les températures mini-maxi sur la fiche **FI5-118-01** et régler la durée de prélèvement ainsi que le temps de pause à 0 si la campagne est terminée, sinon ne récupérer que les filtres situés sur le plateau inférieur à l'exception du blanc en milieu de campagne.
- Mettre des gants neufs
- Retirer le ou les porte filtres ; l'envelopper ou les envelopper individuellement avec du papier alu neuf. étiqueter les prélèvements (site, ordre, date début et fin) et les emballer individuellement dans des sacs plastiques, l'ensemble étant lui même placé dans un autre sac étanche. Mettre les sacs dans la glacière contenant des blocs froids avant de les ramener au bureau.
- **Blanc de terrain** : dans le cas où un blanc de terrain est effectué, il est emballé et étiqueté et stocké de la même façon que les prélèvements.

- fermer la porte et jeter les gants

Les filtres sur leur porte filtre, enveloppés de papier aluminium et dans un sachet étanche sont transportés dans la glacière (**avec obligatoirement présence des accumulateurs de froid**) sans recommandations spécifiques, **si ce n'est de ne pas fumer pendant le trajet**. Les éventuels blancs de terrain (repérés par une étiquette sur le papier d'alu) sont transportés de la même façon et au même endroit que les échantillons.

Si les filtres ne sont pas démontés immédiatement après le retour à l'AASQA, les stocker dans leur emballage au congélateur.

4-5) Démontage des filtres sur les portes filtres

Dans un local propre (vis-à-vis des HAP) étaler une feuille propre (plastique fourni par les labos) sur le plan de travail.

- Poser les porte filtres exposés sur la feuille propre
- Préparer les portes filtres, la pince circlip, les pinces brucelles destinées à la manipulation des filtres chargés, la boîte de gants à usage unique, le rouleau de papier d'aluminium
- Mettre les gants
- Préparer les feuilles d'aluminium 20*20 cm
- Avec la pince circlip, enlever le circlip du porte filtre
- Avec la pince brucelles, enlever le filtre du porte filtre, le poser sur un morceau de papier d'aluminium (20* 20 cm), plier le filtre en deux par le milieu (utilisation de 2 pinces), face exposée vers l'intérieur. **ATTENTION OPERATION DIFFICILE**

Replier le papier d'aluminium pour recouvrir totalement le filtre sur tous les cotés, avec assez de marges pour ouvrir et refermer le paquet.

- remplir une étiquette de repérage
- Ce paquet sera ensuite mis avec l'étiquette de repérage du filtre (cf 5.6d)) dans un sac en plastique (soudé ou ziploc) en minimisant le volume d'air interne. L'étiquette doit impérativement se trouver dans le sac, pas collée sur le sac.

A faire pour chacun des filtres exposés (3 ou 4).

- Mettre les sacs au congélateur
- Ranger les pinces, emballer les supports de filtres dans du papier d'aluminium neuf
- Jeter les gants et la feuille de protection

L'ensemble du lot hebdomadaire de filtres sera ensuite placé dans un autre sac en plastique, puis envoyé au laboratoire dans la boîte de transport avec un ou des accumulateurs de froid.

Si le déchargement d'une série hebdomadaire a lieu en 2 fois, les filtres de la première série seront conservés au congélateur (-15°C) dans les mêmes conditions que celles de l'envoi (ie avec un sac externe).

4-6) Nomenclature et étiquetage des filtres

Il est proposé que chaque échantillon soit repéré par une étiquette sur papier libre ayant le format ci-dessous, qui sera jointe au filtre dans son sac plastique fermé ou scellé. Des feuilles d'étiquettes pré remplies seront fournies par les laboratoires en même temps que les filtres propres.

Code échantillon :

Formé par code AASQA / site + code campagne (C1 à C9) + code jour (1 à 7 ou blc)

Pour éviter toute ambiguïté sur le code jour, il serait préférable que les prélèvements journaliers soient réalisés de 0h à 24h. Ce créneau est de plus en accord avec les objectifs scientifiques de l'étude et facilitera également les comparaisons avec les autres polluants étudiés.

Proposition de code des AASQA / sites

- AIRCOM
- AIRAPS
- AIRBR_Gui
- AIRBR_Sar
- ATMOFC
- ATMOAUV
- LIGAIR
- ATMOPC
- LIMAIR

Fiche Echantillon – B. RURALE
Lot de filtres : <i>LOT /XXXX/030309</i>
Code échantillon ATMOPC-C1.1_20080313 (AASQA- Campagne.prélèvement_date de début de prélèvement)
Opérateur :
Date de déchargement (jj/mm/aaaa) :
Observations :

Opérateur : personne ayant déchargé le filtre

Date de déchargement (ie de mise en sac)

Observations : tout info nécessaire ultérieurement (ex : filtre percé/ mouillé / avec dépôt suspect ; collecte partielle ; filtre tombé au déchargement etc ...).

ATTENTION : NE PAS REMPLIR AVEC UN CRAYON , UN FEUTRE OU UN MARQUEUR. stylo bille conseillé.

En cas de non prélèvement, il sera demandé de faire parvenir quand même un sac vide avec l'étiquette jointe portant une mention « non prélevé ».

Chaque envoi d'échantillon devra être complété par un tableau reprenant les éléments essentiels de la campagne de prélèvement (date et heure du début et fin du

prélèvement, volumes de prélèvement, données de température du DA 80, observations)

Les codes de campagnes seront ceux de la table ci dessous

Polluant	Année	Mois	Campagne	du	au
HAP + OC/ EC + levoglucosan	2009	mars	C1	vendredi 13 mars	jeudi 19 mars
		juillet	C2		
		septembre	C3		
		novembre	C4		
		décembre	C5		
			C6		
	2010	janvier	C7		
			C8		
		février	C9		

ATTENTION le démarrage se fait le mercredi ou le vendredi de début de campagne à 0h01

5) Programmation

Vérifier l'heure TU et la date sur le DA 80. Remettre à l'heure si nécessaire.
Vérifier la programmation du débit dans les paramètres du microprocesseur (500l/mn)
Vérifier que le chauffage de la tête est à 5
Vérifier la présence de la carte PCMCIA

Il faut programmer le jour et l'heure du début du prélèvement ainsi que la durée de l'échantillonnage, en minutes.

Programmation de la durée du prélèvement :

- Menu(F), 2 Paramètres
- Dans 4 Périod. séquences, entrer la durée de prélèvement en minute dans Trav : 01440 min (= 24h) puis entrée(C)
- Remonter à l'écran principal en appuyant plusieurs fois sur la touche sortie(D).

Programmation de la date

- Menu(F), 1 Dém. Programme
- Appuyer sur entrée(C)
- Rentrer la date de début de campagne et l'heure (Oh 01TU) du début du prélèvement (pour se déplacer, utiliser les flèches sous les touches A et B) puis entrée(C)
- Remonter à l'écran principal en appuyant plusieurs fois sur la touche sortie(D) : l'analyseur se met en mode attente.

6) Envoi des prélèvements aux laboratoires d'analyses

Vérification du capteur de température et pression

Ces vérifications s'effectuent avec le préleveur en mode arrêt et en mettant à l'air libre le capteur (P,T) selon la procédure suivante :

- Démontez le panneau d'accès à la turbine situé à la base du DA 80
- Déserrer le collier de serrage qui maintient le tuyau flexible à la base du débitmètre à flotteur
- Placer le capteur portable de référence à l'entrée du cylindre le plus près possible du capteur à vérifier

La vérification des capteurs s'effectue par simple comparaison des valeurs indiquées à l'écran avec les valeurs de référence.

Marge pour la pression : Un écart supérieur à 5 mbar entraîne la correction du capteur intégré à l'appareil. Un écart supérieur à 10 mbar entraîne la mise hors service du DA 80 et un compte rendu d'écart.

Marge pour la température : Un écart de température supérieur à 3°C entraîne la mise hors service du DA 80, un compte rendu d'écart et le retour chez le fournisseur.

Nettoyage de la tête de prélèvement

Une fois par mois, il faut nettoyer l'intérieur de la tête avec de l'eau faiblement savonneuse et rincer avec de l'eau déminéralisée. Il faut ensuite laisser sécher sur une surface propre.

Graisser ensuite la zone d'impaction.

IL s'agit de graisse à vide spéciale (voir notice DA80) 100% silicone.

changement de site

Reprendre le paragraphe 3 du chapitre précédent lors d'un changement de site ou si l'appareil est en fonctionnement depuis plus d'un mois.

Remarque : Lorsque l'on retire un site pour le poser autre part, il n'y a pas nécessité de contrôler la température lors de la pose du nouveau site.

ANNEXE 3 : Protocoles analytiques

Annexe 3

Protocoles analytiques

I - Préparation des filtres et des échantillons

Préparation des filtres :

Les filtres utilisés, en fibres de quartz (PALLFLEX Tissuquartz 150 mm de diamètre), sont conditionnés au LCME avant prélèvement, par chauffage au four à 500°C pendant 8 heures. Les filtres sont conservés dans un emballage d'aluminium et un sac en polyéthylène fermé jusqu'à leur utilisation. Après avoir été collectés, ils sont emballés dans de l'aluminium, placés dans un sac en polyéthylène fermé hermétiquement et stockés à -20°C afin d'éviter d'éventuelles réactions chimiques après prélèvement. Après réception des échantillons au LGGE, les filtres sont fractionnés par poinçons pour les différentes analyses et extraits si nécessaire suivant la méthode analytique utilisée.

Poinçonnage des filtres :

- EC/OC : 1 poinçon de 1,5 cm² ;
- IC, Lévo-glucosan, WSOC, HULIS : 1 poinçon de 3,8 cm de diamètre;
- Métaux : 2 poinçons de 3,8 cm de diamètre;
- Réserve : 2 poinçons de 3,8 cm de diamètre ;
- Spéciation organique : la fraction du filtre restante soit 95,70 cm².

Extraction des filtres pour l'analyse IC, Levoglucosan, WSOC et Hulis :

L'extraction est une extraction solide/liquide filtre/eau MilliQ. Un poinçon de 38 mm de diamètre est extrait sous agitation vortex pendant 20 min à l'aide d'un volume d'eau de 10 ou 15 mL suivant le nombre d'analyse à effectuer (l'analyse des HULIS n'a été faite que pour le site d'AIRCOM). L'extrait est ensuite filtré à l'aide d'un Acrodisc® 0.2 µm, puis récupéré dans un flacon Schott® et finalement stocké sous gaine hermétique à 3-4°C.

II – Analyse de EC/OC

L'analyse de la matière carbonée (carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC)) est réalisée à l'aide d'un analyseur thermo-optique « Sunset Laboratory » (Birch and Cary, 1996; Bae et al., 2004). Le principe de mesure est basé sur la détection par détecteur FID du CH₄ issue de la combustion puis réduction de la fraction carbonée présente dans l'échantillon. Une fraction d'échantillon (1 ou 1,5 cm²) est placée dans un four à quartz et soumise à différents plateaux de température (jusqu'à 850°C) et sous des atmosphères plus ou moins oxydantes. La méthode thermique d'analyse utilisée (EUSAAR2) est décrite ci dessous. Une calibration journalière est effectuée.

Après introduction du poinçon dans le four, dans un premier temps, l'échantillon est chauffé par paliers de température sous une atmosphère d'hélium pur pour vaporiser les espèces organiques présentes dans la fraction OC. Les gaz formés sont ensuite transportés par le flux d'hélium jusqu'à un four catalytique où les gaz vont être oxydés en CO₂, puis réduit sur platine en CH₄ pour une mesure plus précise par le détecteur d'ionisation de flamme (FID). Dans un second temps, on effectue un second cycle, avec des paliers de temps et de température différents, sous atmosphère contenant 2% d'oxygène permettant ainsi de vaporiser le carbone élémentaire. Ce carbone est lui aussi oxydé en CO₂ puis réduit en CH₄ et quantifié.

Méthode thermique EUSAAR2:

	Durée analyse	19 min 25 s
OC	T1	Hélium, 120sec à 200°C
	T2	Hélium, 150sec à 300°C
	T3	Hélium, 180sec à 450°C
	T4	Hélium, 180sec à 650°C
EC	T5	Oxygène, 120sec à 500°C
	T6	Oxygène, 120sec à 550°C
	T7	Oxygène, 70sec à 700°C
	T8	Oxygène, 80sec à 850°C

Correction optique de séparation entre OC pyrolysé et EC:

L'originalité de la technique repose sur la correction optique des artéfacts liés à la pyrolyse du carbone organique lors des montées successives en température. Cette correction est réalisée par un faisceau laser, de longueur d'onde située dans la zone d'absorption de l'EC. Ces artéfacts liés à la pyrolyse sont observables par une atténuation du faisceau laser à travers le filtre et sont donc dus à la formation de carbone élémentaire quand OC pyrolyse (avec l'augmentation en température). Cette fraction peut parfois atteindre plus de 45% du carbone élémentaire réellement présent dans l'échantillon et, sans correction, entraînerait une surestimation de la fraction en carbone élémentaire et une sous-estimation en carbone organique. La transmission diminuant de façon proportionnelle à la quantité de carbone pyrolysé (les variations de la transmission liées à la température du four sont aussi prises en compte), la correction appliquée correspond à la quantité de carbone mesurée lors de la seconde partie de l'analyse (sous flux d'hélium oxygéné), jusqu'au retour à la valeur de transmission initiale de l'échantillon.

Calibration de l'instrument :

Afin d'étalonner l'analyseur, des étalons externes sont analysés. Le principe de l'étalonnage externe consiste à utiliser des poinçons de filtres quartz vierges sur lesquels est déposé un volume déterminé de sucrose dont la concentration est connue. On prépare 3 poinçons de calibration pour une journée d'analyse. Un dépôt de 15 µL d'une solution de sucrose à 100 g/l est fait sur un poinçon de 1.5cm². Le sucrose n'étant composé que de carbone organique, on doit s'attendre à retrouver après analyse une teneur en carbone organique égale à la concentration de sucrose. Si la teneur en OC est légèrement différente de la concentration attendue, on alors calcule le facteur de correction que l'on applique ensuite à toutes les autres analyses réalisées. De plus, l'instrument effectue lui-même un étalonnage interne à chaque fin d'analyse. Celui-ci consiste à injecter dans l'analyseur une concentration de CH₄ connue et de la comparer à la concentration déterminée avec le détecteur à ionisation de flamme.

Le LGGE a participé depuis 2 ans aux intercomparaisons européennes entrant dans le cadre du programme FP7 EUSAAR, et a obtenu de très bons résultats dans ce cadre.

III - Analyse des ions par chromatographie ionique

L'analyse de la fraction ionique des aérosols et des acides organiques légers est réalisée par chromatographie ionique. La chromatographie ionique est une technique ultra-sensible reposant sur la séparation de différentes espèces ioniques en solution aqueuse sur une résine échangeuse d'ions, suivie d'une quantification par détection conductimétrique de ces espèces.

Analyse des Anions :

L'analyse des anions se fait à l'aide d'un Dionex 500 équipé avec une colonne AS11, composée d'une résine chargée positivement permettant de retenir les anions, fonctionnant avec des gradients de

concentrations d'éluent. Pour ce type d'analyse, l'utilisation d'un éluant de plus en plus concentré permet la séparation d'espèces aux propriétés très différentes vis à vis des équilibres entre la phase stationnaire et la phase mobile. Ainsi, l'augmentation progressive de la force ionique de l'éluent permet l'élution d'espèces très retenues par la colonne, tout en permettant une bonne séparation initiale des ions faiblement retenus. L'éluent utilisé est un mélange quaternaire de solutions de soude à faible (2,5 mM) et forte (100mM) concentrations, de méthanol (mélanger avec 10% d'eau afin d'éviter des réactions exothermiques produisant des dégazages directement dans la colonne lors de l'analyse) et d'eau MilliQ, dont les proportions varient au cours de l'analyse. La neutralisation de l'éluent est réalisée avec une solution d'acide sulfurique.

Analyse des Cations :

L'analyse des cations se fait avec un analyseur DX100, doté d'une colonne CS12, contenant une résine chargée négativement. L'appareil fonctionne en mode isocratique, il n'y a donc qu'un éluant utilisé, le MSA (Acide Méthane Sulfonique) à une concentration de 15mM. La régénération de l'éluent se fait par électrolyse, grâce à une membrane chargée.

Calibration de l'instrument :

Pour effectuer la quantification des ions, une calibration quotidienne est effectuée afin de s'assurer de la stabilité du système et de quantifier correctement les concentrations obtenues. Quatre solutions standard couvrant la gamme de concentration attendue sont ainsi préparées et injectées avec pour les cations 5 composés (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) et pour les anions 3 anions majeurs (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) et 14 anions mineurs (dont l'acide oxalique). Des courbes de calibration sont ainsi tracées permettant de calculer les concentrations des différentes espèces dans l'échantillon.

IV - Analyse du Lévo-glucosan par LC-MS/MS

La spectrométrie de masse permet d'identifier et de quantifier des composés à partir d'un mélange complexe par leur rapport masse/charge. Dans un premier temps l'échantillon doit être ionisé, grâce à l'application d'un champ électrique puissant. Les ions ainsi formés vont être conduit dans un quadripôle, sorte de chambre dans lequel est appliquée une tension, ce qui va permettre de distinguer les différents ions, qui en fonction de leur masse, vont avoir des trajectoires différentes et donc mettre plus ou moins de temps à 'traverser'. En sortie, le détecteur transforme les ions en électrons qui sont ensuite collectés dans un multiplicateur d'électrons, ce qui produit un courant électrique assez fort pour être mesuré et analysé. Un vide de l'ordre de 10^e-3 à 10^e-9 Torr est requis pour l'analyse en spectrométrie de masse afin que les ions puissent circuler sans être sujets à des collisions. La spectrométrie de masse en tandem permet de sélectionner des ions dans la trappe à partir d'un rapport masse/charge (la masse choisie est 161 pour l'analyse du lévo-glucosan et de ses isomères) et de fragmenter ces ions pour former des ions fils qui seront caractéristiques des composés étudiés.

Le lévo-glucosan, monosaccharide anhydre et traceur largement reconnu de la combustion de biomasse, a été analysé par chromatographie liquide couplée à un ionisateur par électrospray et à un spectromètre de masse en tandem (LC-ESI-MS²) (Piot et al., en préparation). Ses deux isomères (mannosan et galactosan) sont simultanément analysés. La séparation des trois composés est réalisée à l'aide d'une pompe modèle DX500 (Dionex), d'une colonne de type CarboPac PA-1 (250 mm × 4 mm, Dionex) couplée à une colonne de garde de type CarboPac PA-1 guard column (50 mm × 4 mm, Dionex). L'élution est effectuée en mode isocratique (éluant : hydroxyde de sodium à 0,5 mM sodium hydroxide). Le détecteur utilisé est le suivant : Atmospheric Pressure Ionisation 3D quadropole ion trap mass spectrometer (LCQ Fleet MS, Thermo Fisher Scientific) en polarité négative. La calibration est effectuée tous les jours à partir de solutions standards.

Calibration de l'instrument :

Afin de s'assurer de la fiabilité de l'instrument et pour pouvoir faire de la quantification des sucres, il est nécessaire de réaliser une calibration quotidienne. En début, milieu et fin de journée, une gamme de standards contenant les 3 sucres quantifiés (Levoglucosan, Mannosan, Galactosan) est analysée, ce qui permet d'obtenir une droite de calibration utilisée lors des calculs de concentrations des échantillons. On utilise une gamme avec des concentrations de 100, 500 et 1000ppb.

V - Les mesures de DOC et d'HULIS

Le carbone organique soluble (Water Soluble Organic Carbon, WSOC) et les HULIS (Humic Like Substances) sont analysés à l'aide d'un analyseur de TOC dont le principe est basé sur la transformation du carbone en CO₂ qui est ensuite détecté et quantifié par infrarouge (Jaffrezo et al., 2008). Les HULIS nécessitent cependant une extraction sur phase solide (SPE) préalablement à l'analyse (Badel et al., 2009).

Analyse du WSOC

La mesure de la fraction organique soluble avec l'analyseur de carbone organique total en phase liquide (TOC-VCPH – Shimadzu Corporation) se déroule en trois étapes automatisées. Tout d'abord l'échantillon est acidifié (acide chlorhydrique à 2M) pour supprimer la fraction de carbone inorganique et de carbone organique volatil (POC, Purgeable Organic Carbon). L'échantillon est ensuite introduit dans un tube de combustion rempli avec un catalyseur en platine chauffé à 680°C. L'échantillon est brûlé dans ce tube et le carbone total est converti en CO₂. Un gaz porteur de type hélium ou azote (sans atome de carbone) transporte ensuite les produits de la combustion de l'échantillon vers un déshumidificateur dans lequel le gaz porteur est refroidi et déshydraté. Celui-ci passe ensuite à travers un épurateur afin d'éliminer les composés halogénés et le chlore. Enfin la concentration en CO₂ est mesurée grâce à un détecteur infrarouge non dispersif. Celui-ci mesure l'absorption du CO₂ dans une gamme de longueurs d'onde qui lui est spécifique, aux alentours de 4,26 µm. La mesure de l'absorption se présente sous la forme d'aire qui est reliée à la concentration grâce à une courbe de calibration. On obtient donc une valeur de la quantité de carbone en ppmC (partie par million de carbone) de nos échantillons.

Analyse des HULIS

La mesure des HULIS demande une phase d'extraction qui se base sur de la chromatographie d'extraction sur phase solide (SPE). Elle permet de séparer le carbone organique soluble dans l'eau en trois catégories : les composés basiques et neutres, les mono et diacides carboxyliques et enfin les polyacides (HULIS). Cette séparation se réalise avec l'aide d'une phase mobile (éluants : H₂O, NaOH à 0,04M et NaCl à 1M), qui entraînent l'échantillon à travers une phase stationnaire, la résine, qui retient les ions de la phase mobile par des interactions physico-chimiques. La résine utilisée est échangeuse d'anions faibles de type Diéthylaminoéthyl DEAE, elle est composée d'un polysaccharide insoluble (sepharose) sur lequel sont fixés des groupes ionisables diéthylaminoéthyles [-N+(C₂H₅)₂H] de charges positives. Des contre-ions comme l'anion chlorure sont présents afin que la résine soit électriquement neutre. Après la résine, le mélange passe par un détecteur permettant de différencier les espèces présentes à la sortie de celle-ci. Le détecteur que nous utilisons est un spectromètre UV-visible à barrette de diode (UVD 340D – Dionex), celui-ci mesure l'absorption entre 200 et 595 nm des produits sortant de la résine. L'interface informatique nous permet d'enregistrer le spectre d'absorption de nos échantillons pour toutes les longueurs d'onde disponibles.

VI - Analyse des métaux et éléments traces par ICP-MS

L'analyse des métaux et éléments traces est réalisée au Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (CNRS – Université Joseph Fourier, St-Martin d'Hères) par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS, 7500 ce – Agilent). Cette analyse donne accès aux concentrations d'une large gamme d'espèces. L'analyse est réalisée après extraction par attaque acide d'une fraction de filtre avec un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique puis pour l'analyse l'ajout d'acide

nitrique N à 2,5 v/v. La calibration est effectuée à l'aide de standards synthétiques et d'une calibration interne (Indium, Bismuth, Béryllium, Thulium à 15 ppb).

Attaque des échantillons

Tous les acides utilisés sont préalablement distillés au laboratoire. Un blanc d'acide est préparé pour chaque série d'échantillons. Les échantillons sont pré-attaqués dans des béchers en Téflon Savillex fermés avec environ 7 mL d'acide nitrique 14N pendant 5 jours à 120°C, afin d'éliminer toute la matière organique. Ensuite les béchers sont ouverts pour faire évaporer l'acide. Puis les échantillons sont attaqués avec 5 mL d'acide fluorhydrique à 48% pendant 2 jours à 120°C, béchers fermés. A l'issue de l'attaque, les échantillons sont totalement dissous. Les échantillons sont de nouveau mis à évaporer puis repris en acide nitrique 7N pendant 1 jour afin d'éliminer toute trace de composé fluoré. Les échantillons sont mis à évaporer une dernière fois puis stockés jusqu' au jour de l'analyse. Les 2 standards sont attaqués suivant le protocole décrit par Chauvel et al., 2011.

Analyse

L'équipement analytique est doté d'une cellule de collision permettant d'éliminer les interférences polyatomiques. Les éléments Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn et Ga sont mesurés en ajoutant de l'Hélium dans la cellule de collision, tandis que le Fer et le Sélénium sont mesurés en ajoutant de l'Hydrogène. Tous les autres éléments sont mesurés sans ajout de gaz. Le jour de l'analyse, les échantillons sont dilués dans 3 mL d'une solution d'acide nitrique à 2%, additionnée de 20 gouttes d'acide fluorhydrique par litre de solution (pour éviter la précipitation des HFSE High Field Strength Elements, en particulier Zr et Ta) et contenant les éléments Be, In Tm, Bi à 15 ppb. La mesure de ces éléments permet de corriger les variations du taux d'ionisation dues à l'instabilité du plasma au cours du temps (cette correction s'effectue lors du traitement des résultats). Les paramètres de la machine sont optimisés afin de garantir un taux d'oxydes inférieur à 1% et un taux de doubles charges inférieur à 3%. Chaque échantillon est mesuré trois fois successivement, le résultat étant la moyenne des trois mesures. Les résultats sont exprimés en nombre de coups (proportionnel au nombre d'atomes de l'élément considéré, présents dans la solution analysée). Une séquence de lavage de 6 minutes succède à la mesure de chaque échantillon. Les standards de calibration dilués à 5000 sont mesurés tout les 5 échantillons. Des solutions mono-élémentaires de Cérium, Barium et Praséodyme-Néodyme sont analysées juste avant les échantillons pour permettre de corriger les interférences dues aux doubles charges de ces éléments.

Calibration de l'instrument :

Deux matériaux de référence ont été choisis comme standards de calibration, il s'agit du BR et du JSd2 (le BR est un basalte en provenance de Essey-la Côte, près de Nancy, Meurthe et Moselle, France et le JSd2 un sédiment de rivière en provenance du Japon). Nous avons choisi ces 2 standards car les concentrations élémentaires du standard de filtre NIST-SRM2783 et celles de ces standards dilués à 5000 se trouvent dans la même gamme de mesure. Le JSd2 est utilisé pour déterminer les concentrations en Li, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Tl et Pb ; le BR pour tous les autres éléments. Le choix de ces 2 standards nous permet de mesurer pas moins de 50 éléments.

Traitement des données :

Le traitement des données s'effectue en 6 étapes :

- Correction des interférences dues aux doubles charges des isotopes des éléments Ce et Nd sur l'Arsenic et le Gallium (et aussi sur certaines terres rares),
- Correction des variations dues à l'instabilité du plasma (par interpolation de masse),
- soustraction du blanc d'acide,
- Calcul de la concentration de la solution analysée en utilisant les mesures des standards,
- Conversion en nanogrammes par centimètre carré,
- Soustraction de la moyenne des blancs de filtre.

Les résultats du traitement ne sont pas pris en compte si la valeur obtenue est inférieure à 2 fois celle de la moyenne des blancs.

VII - Analyse des HAP et traceurs organiques par HPLC/fluorescence et GC/MS

Extraction des filtres

Pour réaliser la spéciation moléculaire, une fraction de filtre est extraite par extraction solide/liquide filtre/solvants organiques (acétone/dichlorométhane 1:1) à 100°C et 100 bar à l'aide d'un Accelerated Solvent Extractor (ASE 200 – Dionex). L'extrait est ensuite concentré grâce à un évaporateur (TurboVap II – Zimark) puis filtré à 0,1 µm (Anotop 10 – Whatman). Cet extrait est ensuite divisé en trois fractions pour l'analyse des HAP, de composés polaires (lévoglucosan, mannosan, galactosan, cholestérol) et des composés apolaires (alcanes C11 à C40 et 10 hopanes).

Analyses par GC-MS

L'analyse des composés polaires et apolaires est réalisée par GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse ; GC Clarus 500 associée à un MS 560 – Perkin Elmer). La colonne chromatographique utilisée est de modèle Optima 5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (Macherey-Nagel). La quantification est réalisée sur des fragments caractéristiques. La calibration est réalisée à partir de solutions standards et de la méthode à l'étalon interne deutéré (n-dodecane d26 pour les composés apolaires et levoglucosan d7 pour les composés polaires). L'analyse des composés apolaires est réalisée directement en GC-MS selon le programme de température : 65°C pendant 2 minutes puis rampe de 6,5°C/min jusqu'à 340°C et maintient à cette température pendant 20 minutes. Pour l'analyse des composés polaires, l'extrait est dérivé par le N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) + TMCS (99:1) et analysée en GC-MS selon le programme de température : 60°C pendant 5 minutes puis rampe de 10°C/min jusqu'à 340°C et maintient à cette température pendant 20 minutes. La bibliothèque de spectre utilisée est la NIST 2001.

Analyses des HAP

L'analyse de 11 HAP (Benzo[a]anthracène, Chrysène, Benzo[e]pyrène, Benzo[b]fluoranthène, Benzo[k]fluoranthène, Benzo[a]pyrene, Benzo[g,h,i]perylène, Dibenzo[a,h]anthracène, Indénopyrène, Coronène) est réalisée par HPLC-fluorescence (HPLC modèle Series 200 associée à un détecteur Series 200a – Perkin Elmer). La colonne utilisée est une colonne de type phase inverse (NUCLEOSIL 100-5 C₁₈ PAH, 25cm × 4,6 cm). L'élution est réalisée en mode gradient avec un mélange méthanol/eau.

Annexe 4 : Blancs de terrain

Annexe 4

Blancs de terrain

Les tableaux suivants présentent (de gauche à droite) la moyenne des concentrations des échantillons quantifiables (blancs déduits), la limite de détection atmosphérique, et le pourcentage moyen du signal que représente un blanc par rapport au signal moyen des échantillons (tous échantillons confondus) pour chacune des espèces analysées. La limite de détection atmosphérique est calculée, pour chaque espèce et pour un volume de prélèvement moyen de 720 m³, comme la moyenne de l'ensemble des valeurs des blancs de terrain analysés + 3 fois l'écart type sur cette série de valeurs.

ng/m ³	Moyenne échantillons	DL	% blanc/échantillon
OC	4205	250	4,84
EC	850	5	0,64
Cl	710	26,8	1,79
NO ₃ ⁻	2112	38,4	0,85
SO ₄ ²⁻	1617	23,7	0,71
Ox	95	4,0	1,65
Na	474	26,2	2,28
NH4	1178	36,6	1,82
K	134	9,7	2,82
Mg	97	3,6	1,68
Ca	200	65,1	11,36
V	0.94	0,071	3,84
Cd	0.09	0,034	18,12
Ti	10.57	5,136	29,22
Mn	3.27	3,207	44,22
Pb	4.28	0,471	6,80
Al	335.15	443,6	69,96
Fe	136.12	182,7	31,66
Co	0.09	0,088	38,48
As	0.48	0,024	2,36
Se	0.34	0,006	0,96
Sn	0.87	0,367	15,41
Cu	4.51	2,9	25,37
Zn	20.89	4,7	10,05
Sr	1.96	2,4	52,04
Cr	1.89	4,1	82,36
Ni	x	16,7	95,59
Cs	17.81		
U	x	0,562	99,98
Ta	0.01	0,012	72,86
Mo	13.70	29,8	89,16

Dans le cas des espèces organiques (cf tableau ci-dessous), on observe une variabilité importante sur les valeurs des blancs en fonction des sites de prélèvement et des périodes. Dans ces conditions les DL atmosphériques spécifiées sur le tableau ci-dessous sont calculées, pour chaque espèce et pour un volume de prélèvement de 720 m³, à partir de la moyenne de l'ensemble des valeurs des blancs de terrain analysés lors des campagnes Particul'Air. Cette valeur est indicative car les corrections des concentrations ont été réalisées à partir des blancs de chaque site pour chaque campagne

ng/m ³	Moyenne échantillons	DL moyen	% blanc/échantillon
Phe	0.17	0.240	13.36
Ant	0.02	0.001	6.35
Fla	0.51	0.039	7.53
Pyr	0.39	0.017	4.50
BaA	0.82	0.022	2.87
Chr	0.85	0.016	2.07
Bep	0.88	0.021	2.28
Bbf	0.72	0.012	1.78
Bkf	0.34	0.006	2.02
Bap	0.72	0.013	1.88
BghiP	0.56	0.014	2.66
DbahA	0.12	0.004	3.33
Ip	0.72	0.013	2.17
Cor	0.51	0.005	0.99
Ret	0.67	0.029	4.48
Levo (GC-MS)	431.94	0.615	0.12
Manno (GC-MS)	41.42	0.005	0.02
Galacto (GC-MS)	10.33	<0.005	<0.02
C11	0.16	0.265	>100
C12	0.02	0.019	71.30
C13	0.08	0.077	68.76
C14	0.07	0.103	96.86
C15	0.06	0.086	78.33
C16	0.11	0.111	61.76
C17	0.10	0.136	62.27
C18	0.27	0.215	53.84
C19	0.19	0.115	47.73
C20	0.35	0.133	32.74
C21	0.89	0.147	15.33
C22	1.63	0.245	13.97
C23	2.06	0.238	11.10
C24	1.95	0.215	10.84
C25	1.90	0.647	27.61
C26	1.24	0.181	14.50
C27	1.57	0.221	13.56
C28	0.85	0.189	20.99

C29	1.87	0.287	14.38
C30	0.56	0.223	32.87
C31	1.03	0.234	20.21
C32	0.37	0.172	36.07
C33	0.48	0.154	26.96
C34	0.20	0.100	37.89
C35	0.18	0.093	37.95
C36	0.12	0.061	38.45
C37	0.11	0.042	31.12
C38	0.12	0.037	35.21
C39	0.07	0.028	35.90
C40	0.04	0.016	28.95
Pristane	0.09	0.066	39.50
Phytane	0.08	0.076	65.34
trisorneohopane	0.03	0.003	7.60
17 α (H)-trisorhopane	0.05	0.003	6.57
17 α (H)-21 β (H)-norhopane	0.88	0.094	10.65
17 α (H)-21 β (H)-hopane	0.27	0.020	7.48
17 α (H)-21 β (H)-22S-homohopane	0.10	0.019	19.05
17 α (H)-21 β (H)-22R-homohopane	0.08	0.005	6.25
17 α (H)-21 β (H)-22R-bishomohopane	0.09	0.037	41.26
17 α (H)-21 β (H)-22S-bishomohopane	0.05	0.006	11.65
17 α (H)-21 β (H)-22S-trishomohopane	0.04	0.000	0.00
17 α (H)-21 β (H)-22R-trishomohopane	0.03	0.000	0.00

Les figures suivantes présentent ces mêmes résultats sous forme de figures , pour la comparaison des signaux atmosphériques par rapport aux blancs de terrain. La comparaison des moyennes des blancs de la fraction carbonée, des ions et du lévoglucosan, avec celles des échantillons montre que les concentrations des blancs sont très faibles par rapports aux valeurs moyennes des échantillons. Ils représentent entre 0,6 et 12% de la valeur moyenne d'un échantillon suivant les composés (voir tableau). Ceci nous permet ainsi de dire que les blancs ont une faible influence sur la détermination des concentrations des échantillons pour ces composés.

La comparaison des moyennes des blancs par rapport aux moyennes des échantillons pour les différents métaux montrent une grande disparité suivant les composés, avec des blancs qui peuvent être très élevés pour certaines espèces (par exemple pour l'aluminium et le nickel), pouvant représenter jusqu'à 100% de la valeur moyenne des échantillons (voir tableau). Un grand nombre d'éléments présente cependant des limites de détection très basses, ce qui permet leur quantification à des niveaux extrêmement bas (V, As, Cd, Co, ...).

Hormis le Levoglucosan et ces isomères, les espèces organiques qui ont été quantifiées sont à des concentrations relativement faibles dans l'aérosol atmosphérique en sites ruraux. Les concentrations individuelles de ces espèces n'excèdent que très rarement 50 ng/m³. Dans ces conditions, les valeurs des blanc peuvent représenter dans quelques cas jusqu'à 100% de la valeur de

l'échantillon (voir tableau). D'autre part, les concentrations atmosphériques de certains de ces composés sont soumises à des variabilités saisonnières assez importantes. C'est particulièrement le cas des HAP qui ont été déterminés à la fois en périodes estivales et en périodes hivernales. Cette variabilité apparaît nettement sur la figure ci-dessous confrontant les moyennes des masses de chaque composé quantifiées sur le filtre avec celles obtenues sur les blancs. D'autre part, certaines de ces espèces sont soumises également plus fortement à des artefacts de prélèvements liés à leur volatilité. Cela concerne essentiellement les HAP semi volatils ainsi que les *n*-alcane légers (C11-C14) facteur générant des erreurs analytiques plus importantes.



